



THESE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse III – Paul Sabatier
Discipline ou spécialité : Chimie Organométallique et de Coordination

Présentée et soutenue par Ibrahim ABDELLAH
Le 08 Décembre 2010

Ligand Chiraux à caractère donneur extrême :
synthèse, chimie de coordination et catalyse

JURY

Mme. Angela MARINETTI	Directrice de Recherche CNRS, ICSN à Gif-sur-Yvette	Rapporteur
M. Jean-Cyrille HIERO	Professeur à l'Université de Bourgogne	Rapporteur
M. Olivier RIAN	Professeur à l'Université Catholique de Louvain	
Mme. Ghenwa BOUHADIR	Maître de Conférences à l'Université de Toulouse	
M. Marc TAILLEFER	Directeur de Recherche CNRS, ENSCM, Montpellier	
M. Remi CHAUVIN	Professeur à l'Université de Toulouse	
M. Yves CANAC	Chargé de Recherche CNRS à Toulouse	

Ecole doctorale : *Sciences de la matière*

Unité de recherche : *Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS*

Directeur(s) de Thèse : *Remi CHAUVIN et Yves CANAC*

Rapporteurs : *Mme. Angela MARINETTI et M. Jean-Cyrille HIERO*

Remerciements

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés à Toulouse, dans l'équipe du Pr. Remi Chauvin intitulée « Molécules *carbo*-mères et catalyseurs chiraux » au sein du Laboratoire de Chimie de Coordination dirigé par le Dr. Bruno Chaudret.

Je remercie mes deux rapporteurs le Pr. Jean-Cyrille Hierso et le Dr. Angela Marinetti pour avoir accepté de juger ce travail, ainsi que le Dr. Marc Taillefer et le Dr. Ghenwa Bouhadir pour avoir participé à mon jury. Je remercie également le Pr. Olivier Riant qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse. Je les remercie tous pour la richesse de la discussion scientifique qui a eu lieu lors de la soutenance.

J'adresse tout particulièrement ma reconnaissance au Pr. Remi Chauvin et au Dr. Yves Canac, pour m'avoir accueilli dans l'équipe, mais surtout pour m'avoir fait partager leurs connaissances extraordinaires. J'ai passé avec et grâce à eux trois années très enrichissantes tant du point de vue scientifique, qu'humain.

Je remercie le Dr. Christine Lepetit pour les études théoriques et pour avoir commencé mon initiation aux méthodes de calcul, formation qui pourra peut-être se poursuivre dans le cadre de futures collaborations. Je lui suis très reconnaissant pour son soutien et son aide, mais aussi pour les discussions scientifiques.

Un grand merci au Dr. Valérie Maraval pour sa sympathie, sa bonne humeur, son soutien et son aide. J'ai beaucoup apprécié nos discussions sur différents sujets au cours de ces trois années formidables passées à travailler ensemble dans l'équipe.

Je remercie le Dr. Marc Taillefer, qui m'a accueilli pendant un mois dans son groupe à l'Institut Charles Gerhardt à Montpellier. J'ai beaucoup apprécié de travailler avec lui et je remercie tous les membres de son équipe pour leur accueil en particulier Jorge Ballester, Anis Tlili et Emilie Racine...

Merci au Dr. Nathalie Debono qui avait ouvert la voie à ce sujet de thèse. Merci à mon très cher ami le Dr. Dang Tung pour notre collaboration et les bons moments passés ensemble.

Merci à Carine Maaliki pour sa gentillesse, sa bonne humeur. J'ai beaucoup apprécié de travailler avec elle, tant du point de vue humain que professionnel, durant cette année commune dans l'équipe.

Merci, évidemment à Cécile Barthes avec qui j'ai beaucoup apprécié de travailler ainsi qu'à tous les membres de l'équipe D : les Drs. Léo Leroyer, Mohammed Abdalilah, Mickaël Gicquel, Arnaud Rives, merci aussi à Katie Black, et tout particulièrement à David Kieffer et

Aya Arano pour les bons moments passés ensemble.

Un grand merci à Sébastien Bontemps pour nos discussions, pour ses conseils et surtout pour sa sympathie.

Un grand merci à tous les membres du LCC pour l'ambiance chaleureuse et dynamique qu'ils font régner au sein du laboratoire.

J'aimerais remercier tous les personnels techniques du LCC, en particulier Yannick Coppel, Christian Ranieri, Sandra Maynadié et Francis Lacassin pour la RMN, Laure Vendier, Carine Duhayon pour la diffraction des rayons X.

Merci à Christophe Pichon de m'avoir encadré pendant 6 mois dans le laboratoire d'électrosynthèse et synthèse organique (ESO-ICMPE) sans oublier tout le personnel et tous mes amis, Karène Urgan, Stéphanie Terrier, Mickael Alimi, Bénédicte Kasiram...et tous les étudiants de ma promo Master 2 chimie des molécules bioactives (Créteil 2007), avec qui j'ai passé des moments inoubliables.

Merci à tous mes amis Nabil Brahmi, Mohamed Oukessou, Benaïssa Bougarne, Amel Akou, Salma Badoui et surtout à mes amis Redouane Koudih, Hadj, Amine, Abdelkader, Kahled qui m'ont aidé et soutenu depuis mon arrivée en France.

Un grand merci à ma mère et mon père qui m'ont beaucoup soutenu ainsi qu'à mes frères et sœurs et à mon oncle Laïd et à mon cousin le Professeur Sahroui.

Avant propos

CONDITIONS GENERALES

Les réactions nécessitant une atmosphère inerte sont effectuées sous argon sec. Les solvants utilisés sont fraîchement distillés sous argon et séchés selon les méthodes appropriées : le dichlorométhane, le pentane, l'acétonitrile et DMF sur hydrure de calcium ; le tétrahydrofurane, l'éther diéthylique, et le toluène sur sodium. Les chromatographies sont réalisées sur colonne de silicagel (60-100 Mesh).

Appareillage.

Résonnance Magnétique Nucléaire (RMN).

RMN en solution : Bruker ARX 250 et 300, AV 500.

Les déplacements chimiques sont comptés positivement vers les champs faibles, et exprimés en ppm. Les références sont le tétraméthylsilane pour le ^{13}C et le ^1H , et l'acide phosphorique (solution à 85 %) pour le ^{31}P .

Les abréviations suivantes ont été utilisées pour décrire les signaux : s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet), sept (septuplet), m (multiplet), br (broad, signal large).

Pouvoir rotatoire.

Mesurés dans une cellule de 1 dm avec un photopolarimètre Pekin-Elmer 241.

Rayons X (RX).

Les études par diffraction des rayons X ont été effectuées par le Dr. Laure Vendier et Carine Duhayon sur les diffractomètres suivants : Bruker Kappa APEX II, Oxford Xcalibur et Gemini.

Point de fusion.

Appareil digital Electrothermal.

Spectroscopie de masse.

Les spectres de masse ont été réalisés par le service commun de spectrométrie de masse de la Structure Fédérative de Chimie Moléculaire localisé à l'Université Paul Sabatier.

Microanalyse.

Les analyses élémentaires ont été réalisées avec un appareil Perkin Elmer 2400 série II (LCC, Toulouse).

Etudes théoriques.

Les études théoriques ont été réalisées par le *Dr. Christine Lepetit*, avec le logiciel de calcul Gaussian 03. Les différentes structures ont été optimisées à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

LISTE DES ABREVIATIONS

Å : angström

Ac : acétyle

AIM : atoms in molecules

Ar : aromatique

BIMIP : 2,2'-bis(diphénylphosphino)-1,1'-bibenzimidazole

BIMINAP : 2-(diphénylphosphanyl)-*N*-(2'-diphénylphosphanyl-1'-naphthyl)-1*H*-benzimidazole

BIMIONAP : 2-(diphénylphosphanyl)-*N*-(2'-diphénylphosphanyl-1'-naphthyl)-*N*'-méthyl-1*H*-benzimidazolium

BINAP : 2,2'-bis(diphénylphosphino)-1,1'-binaphthyl

Bu : butyle

t-Bu : *tert*-butyle

CH₂Cl₂ : dichlorométhane

CCM : chromatographie sur couche mince

COD : cyclooctadiène

Cy : cyclohexyle

DCE : 1,2-dichloroéthane

DFT : théorie de la fonctionnelle de la densité

DMF : diméthylformamide

DiPP : 1,3-Diisopropyl-phényle

DMSO : diméthylsulfoxyde

ee : excès énantiomérique

ELF : electron localization function

éq. : équivalent

ES⁺ : ionisation par électronébuliseur (*electrospray ionization*)

Et : éthyle

FAB⁺ : bombardement par atomes rapides (*fast atom bombardment*)

g : gramme

h : heure

HMBC : *Heteronuclear Multiple-Bond Correlation*

H-MIP : *N*-(2-diphénylphosphino)naphthy-1-yl benzimidazole

H-MIOP : *N*-méthyl-*N'*-(2-diphénylphosphino)naphthy-1-yl benzimidazolium

H-MIOPIUM : *N*-méthyl-*N'*-(2-diphénylphosphonio)naphthy-1-yl benzimidazolium

HSAB : acides et bases durs et mous (*Hard and Soft Acids and Bases*)

HSQC : *Heteronuclear Single Quantum Correlation*

HOMO : orbitale moléculaire la plus haute occupée

ⁿ*J* : constante de couplage nucléaire spin-spin

Hz : hertz

L : ligand donneur en général

LUMO : orbitale moléculaire la plus basse vacante

M : mole par litre

Me : méthyle

MeCN : acétonitrile

MeOH : méthanol

Mes : mésitylène (2,4,6-triméthylbenzène)

MHz : mégahertz

min : minute

mmol : millimole

MS : spectrométrie de masse (*Mass Spectrometry*)

m/z : rapport masse-sur-charge

NHC : carbène *N*-hétérocyclique

OTf : triflate

OTs : tosylate

ppm : partie par million

Ph : phényle

Pr : propyle

i-Pr : *iso*-propyle

R : groupement organique

RMN : résonance magnétique nucléaire

RX : rayons X

TsCl : chlorure de paratoluènesulfonyl

T.A. : température ambiante

THF : tétrahydrofurane

X : halogénure

Sommaire

Sommaire Général

INTRODUCTION GENERALE.....	15
----------------------------	----

CHAPITRE I

Introduction bibliographique :

I. Ligands riches en électrons.....	20
I.1 Ligands carbonés neutres de type sp^2 : les carbènes.....	20
I.1.1 Propriétés électroniques des carbènes.....	21
I.1.2 Influence des substituants en position α du centre carbénique.....	22
I.1.3 Les carbènes triplets stables.....	23
I.1.4 Les carbènes singulets stables.....	24
I.1.5. Les carbènes N-hétérocycliques (NHCs).....	27
I.1.6. Les carbènes cycliques de type non-diaminocarbène.....	30
I.1.7. Les NHCs en chimie de coordination.....	31
I.1.8 Différentes voies de synthèse de complexes à ligand NHC.....	32
I.1.9 Les NHCs et autres carbènes en catalyse.....	36
I.2. Ligands carbonés neutres saturés de type sp^3	37
I.2.1 Structure des ylures.....	38
I.2.2 Synthèse des ylures.....	40
I.2.3 Réactivité des ylures en chimie organique.....	41
I.2.4 Les ylures en chimie organométallique.....	42
II. Ligands pauvres en électrons.....	49
II.1. Généralités.....	49
II.2. Les phosphites.....	49
II.3. Les aryl(fluoro)phosphines.....	52
II.4. Les phosphines cationiques (amidiniophosphines).....	53

III. Quantification de l'effet donneur des ligands.....	56
---	----

CHAPITRE II

Diaminocarbène - ylure de phosphonium. Ligands C,C- chélatants et dédoublement de leur complexe de palladium(II) :

I. Complexes à ligand NHC-ylure de phosphonium.....	64
I.1. Dication imidazolium-phosphonium précurseur de ligand NHC-ylure de phosphonium.....	64
I.2 Complexe à ligand monodente phosphonio-carbène.....	66
I.3 Complexe à ligand C,C- chélatant NHC-ylure de phosphonium.....	68
I.4. Comparaison de l'effet donneur des diaminocarbènes et des ylures de phosphonium.....	69
I.5. Synthèse du complexe de Rh(CO) ₂ à deux unités NHCs.....	70
I.6. Synthèse du complexe de Rh(CO) ₂ à une unité NHC et une unité ylure.....	71
I.7. Synthèse du complexe de Rh(CO) ₂ à deux unités ylure de phosphonium.....	73
I.8. Mesure du caractère donneur par spectroscopie infra-rouge.....	75
II. Complexe NHC-ylure de phosphonium en série naphthyl-benzimidazole.....	76
II.1. Synthèse de la monophosphine et de l'iminium-phosphonium.....	78
II.2. Déprotonation sélective du H-MIOPIUM et formation du complexe phosphonio-carbène.....	80
II.3. Complexe de palladium de type NHC-ylure de phosphonium.....	82

III. Dédoublément du complexe NHC-ylure de phosphonium atropochiral en série naphthyl-benzimidazole.....	83
III.1. Complexation du H-MIOPIUM par l'agent de dédoublément.....	84
III.2. Préparation et dédoublément des deux diastéréoisomères énantionpurs du complexe NHC-ylure de phosphonium.....	86
III. 3. Décomplexation de l'auxiliaire chiral après dédoublément.....	89
IV. Applications en catalyse.....	92
IV.1. Rappels bibliographiques.....	93
IV.1.1 Réaction de Suzuki utilisant des ligands de type NHC.....	94
IV.1.2 Réaction de couplage de Suzuki en version asymétrique.....	96
IV.2. Réaction de Suzuki asymétrique catalysé par le complexe de palladium à ligand NHC-ylure de phosphonium racémique.....	97
IV.3. Réaction de Suzuki asymétrique catalysé par le complexe de palladium à ligand NHC-ylure de phosphonium énantionpur.....	97
Conclusion.....	98
Partie expérimentale.....	99

CHAPITRE III

Synthèse, chimie de coordination et applications en catalyse de diphosphines atropochirales neutres et cationiques « pauvres en électrons » :

I. Diphosphines atropochirales neutres et cationiques.....	112
I.1 Diphosphines modèles à squelette phényl-imidazole.....	115
I.2. Diphosphine à squelette naphthyl-benzimidazole.....	118
I.3. Synthèse des complexes de palladium(II) de la BIMINAP et de la BIMIONAP.....	120
I.4. Comparaison des structures à l'état solide des systèmes neutre et cationique.....	122

II. Dédoublment optique de la BIMINAP.....	123
II.1. Obtention des diastéréoisomères.....	124
II. 2. Obtention des deux énantiomères (<i>R</i>)- et (<i>S</i>)- de la BIMINAP.....	128
III. Applications en catalyse homogène.....	130
III.1 Applications en catalyse de la BIMINAP et de la BIMIONAP.....	130
III. 2. Synthèse de 2-pyrazolines par amination oxydante d'hydrazones.....	132
III. 3. Réaction de substitution allylique (Tsuji-Trost).....	137
III. 4. Réaction de substitution allylique par un anion acétylure.....	142
IV. Etude de la réactivité des amidiniophosphines.....	143
IV.1. Généralité sur les espèces électro-déficientes stabilisées par des NHCs.....	143
IV.2. Preuve chimique d'une liaison dative N ₂ C-P dans les amidiniophosphines.....	146
IV.2.1. Réaction du complexe BIMIONAP-PdCl ₂ avec des ions Cl ⁻	146
IV. 2. 2 Mécanisme de formation du complexe NHC-phosphine.....	148
IV. 3. 1 Synthèse d'un complexe dicationique de BIMIONAP.....	150
IV. 3. 2 Réactivité du complexe cationique à ligand BIMIONAP en présence d'anion chlorure Cl ⁻	151
IV. 3. 3 Mécanisme de dégradation du complexe cationique à ligand BIMIONAP.....	153
IV. 4. 1 Réactivité du ligand libre BIMIONAP vis-à-vis des anions Cl ⁻ et Bu ⁻	154
IV. 4. 2 Mécanisme de dégradation de la BIMIONAP.....	156
IV. 5. Analyse théorique de la nature de la liaison N ₂ C-P dans les amidiniophosphines.....	157
IV.5.1. Nature dative de la liaison N ₂ C-P en phase gazeuse.....	157
IV. 5. 3. Orbitales frontières de la BIMIONAP.....	160
IV. 5. 4. Potentiel électrostatique moléculaire (MESP) de la BIMIONAP.....	162
V. Généralisation de la rupture de la liaison N ₂ C-P en version asymétrique.....	164
V. 1 Synthèse des énantiomères de la BIMIONAP.....	164

V. 2. Synthèse des énantiomères de la H-MIOP.....	165
V. 3. Synthèse de complexes de BIMIONAP-PdCl ₂ et de NHC-phosphine-PdCl ₂ énantiopurs.....	168
V. 4. Etude théorique des barrières d'énantiomérisation des ligands obtenus.....	169
Conclusion.....	171
Partie expérimentale.....	172
Conclusion générale.....	202

Introduction Générale

La conception de nouveaux types de ligands de métaux de transition « spectateurs » en catalyse homogène, et en particulier en catalyse asymétrique, peut apparaître aujourd'hui comme une gageure. La typologie primaire des ligands neutres (souvent hybrides en version hétéro-chélatante) est fondée sur la nature de l'atome coordonnant : type sp^3 = {amines, phosphanes, éthers, thioéthers,...}, type sp^2 = {carbènes, imines, oxo...} ; elle est cependant affinée par la prise en compte de la nature des atomes directement liés (en α) de l'atome coordonnant. Dans cette systématique centrée sur les premiers éléments des groupes 14, 15 et 16 de la classification périodique (Figure 1), les ligands spectateurs C-coordinants n'ont révélé leurs performances catalytiques que récemment au travers des aminocarbènes, et en particulier des carbènes N-hétérocycliques, pour lesquels l'acronyme anglais « NHC » est retenu ici. Ces ligands carbonés se sont avérés être des alternatives remarquables aux phosphines en permettant d'améliorer l'efficacité de systèmes catalytiques pré-existants, tels que le complexe de ruthénium de Grubbs, dit aujourd'hui « de 1ère génération », pour la métathèse des oléfines.

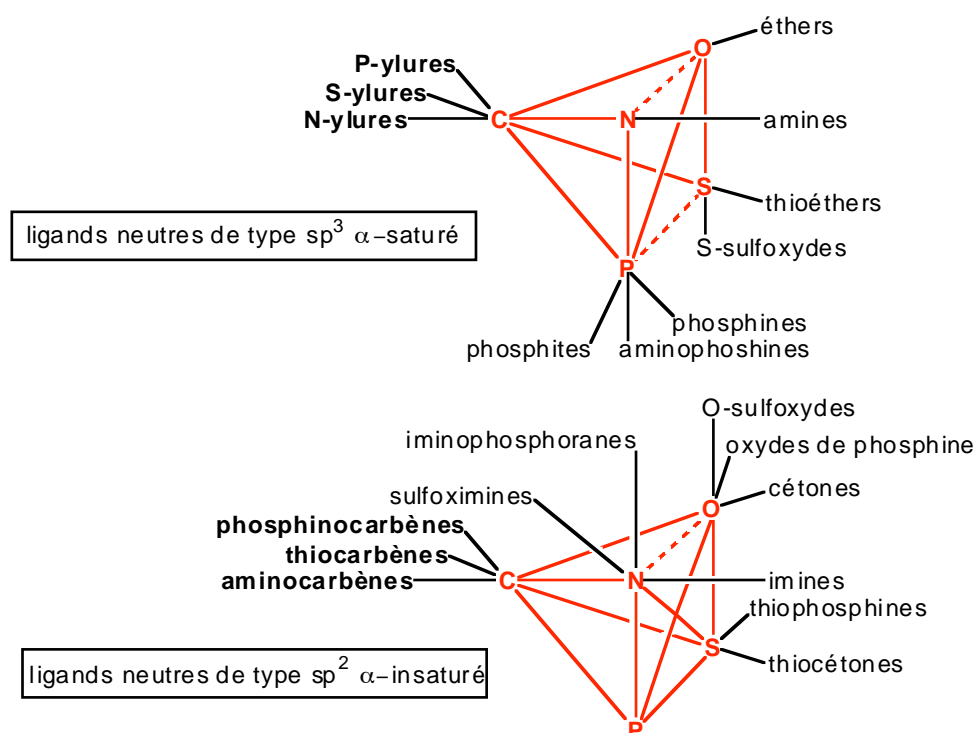


Figure 1. Typologie des ligands neutres de métaux de transition centrée autour des éléments N et P, fondateurs de la chimie de coordination des métaux de transition à bas degré d'oxydation. La représentation s'articule sur une « pliure » de la classification périodique au

niveau du groupe 15, la dénomination du type de ligand dans l'axe X–Y étant adjacente à l'atome coordonnant Y lié à l'atome X n'interagissant pas avec le métal de façon significative.

Les travaux rapportés ici peuvent être considérés comme des variations « extrêmes » autour de ces deux thèmes courants en chimie de coordination et en catalyse : celui des ligands phosphines et celui des ligands NHCs (Figure 2).

La première variation sur le thème des phosphines consiste en l'insertion d'un carbène dans une liaison phosphine → métal, définissant ainsi les ligands *ylures de phosphoniums*. Sur le thème des NHCs, cette variation s'inspire de la typologie de la Figure 1, en portant sur l'état d'hybridation de l'atome de carbone coordonnant ($sp^2 \rightarrow sp^3$) et la nature de l'hétéroatome en α ($N \rightarrow P^+$) : ces ligands *ylures* sont partiellement polarisés et sp^2 à l'état libre, et révèlent leur caractère α -zwitter-anionique et sp^3 lors de leur coordination sur un mode C- η^1 . Des complexes stables de métaux de transition de ces *ylures* ont en effet été largement étudiés depuis plus de trente ans, mais leurs propriétés catalytiques et leurs versions asymétriques n'ont attiré l'attention sporadique des chimistes que très récemment.

La seconde variation sur le thème des phosphines concerne la substitution d'un groupement carbyle de phosphine par un groupement amidinio, définissant ainsi les ligands *amidiniophosphines* (Figure 2). Sur le thème des NHC, cette variation consiste en l'insertion d'un motif phosphénium, isolobal d'un motif carbène, dans une liaison NHC → métal. Bien que la synthèse et chimie de coordination d'amidiniophosphines monodentes a été abordée par quelques auteurs, les versions bidentes (chélatantes) et chirales n'étaient pas illustrées avant que ces travaux soient entrepris.

Le caractère « extrême » de ces variations concerne la richesse en électron des atomes coordonnants, et donc le caractère donneur des ligands vis-à-vis de métaux de transition : alors que les *ylures de phosphoniums* sont *a priori* extrêmement « riches » - peut-être plus encore que les NHC -, les amidiniophosphines sont *a priori* extrêmement « pauvres » - peut-être plus encore que les phosphites.

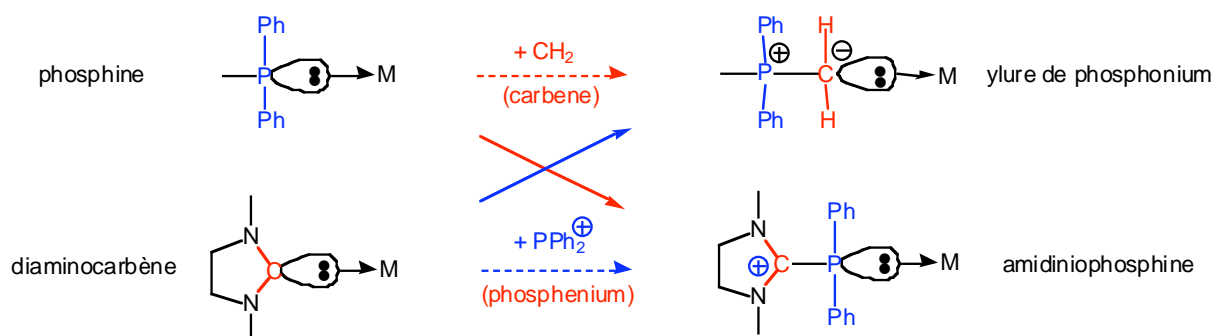


Figure 2. Variations proposées sur le thème des ligands phosphines et diaminocarbènes. Les flèches pleines et pointillées représentent des processus formels de substitution et d'insertion, respectivement. Les *ylures de phosphoniums* (objets du chapitre II) résultent de l'insertion d'un carbène dans une liaison phosphine→métal, ou de la substitution du motif diamino d'un diaminocarbène par un motif phosphonio. Les *amidiniophosphines* (objets du chapitre III) résultent de l'insertion d'un phosphenium dans une liaison diaminocarbène→métal, ou de la substitution d'un motif carbyle d'une phosphine par un motif amidinio. Carbènes et phosphénium sont isolobaux (isoélectroniques de valence).

Au-delà de la constitution conditionnant les transferts d'électron métal-ligand et les activités catalytiques associées, la stéréochimie des ligands conditionne l'efficacité du transfert de chiralité en catalyse asymétrique. Les phosphines chirales les plus utilisées dans les procédés catalytiques, y compris industriels, étant atropochirales (l'exemple de la (*S*)-BINAP dans le procédé Takasago de synthèse du (1*R*,2*S*,5*R*)-menthol étant à ce titre exemplaire), les versions chirales des ligands ylures de phosphoniums et amidiniophosphines ont été conçues en série potentiellement atropochirale sur la base du squelette 1-naphthyl-*N*-benzimidazole. L'objectif ultime du dédoublement de ces atropo-énantiomères d'un nouveau type a été poursuivi jusqu'à son terme.

Ce manuscrit est constitué de trois chapitres. Le premier chapitre est une mise au point bibliographique distinguant les ligands « riches » des ligands « pauvres » utilisés en catalyse. Le deuxième chapitre est consacré à l'étude de ligands C,C-chélatants (et fortement σ -donneurs) NHC-ylures de phosphonium chiraux en série racémique et scalémique. Le troisième chapitre traite de diphosphines « conjuguativement cationiques » (et donc faiblement donneuses) de type phosphine-amidiniophosphines, en série racémique et scalémique. Dans ces deux derniers chapitres, des applications en catalyse et en catalyse asymétrique sont envisagées.

CHAPITRE I

Introduction Bibliographique

CHAPITRE I

Les principaux types de ligands « neutres » à mode de coordination η^1 utilisés en catalyse peuvent être répartis en deux catégories se recouvrant continûment : les ligands « riches en électrons », fortement donneurs et les ligands « pauvres en électrons », faiblement donneurs. Aux extrêmes, les ligands les plus riches sont représentés par des ligands carbonés de type carbènes et ylures d'oniums, tandis que les ligands les plus pauvres sont représentés par des ligands phosphorés de type phosphites, phosphines fluorées, et phosphines cationiques.

I. Ligands riches en électrons.

Depuis longtemps les chimistes s'intéressent à la préparation de nouveaux complexes organométalliques afin d'étudier leurs applications en catalyse homogène, homogène supportée. Jusqu'à la fin des années 80, les ligands « spectateurs » (restant fixés au métal au cours du cycle catalytique) utilisés étaient principalement des phosphines et des amines,¹ complexées à divers métaux de transition (Ni, Rh, Ru, Pd...). Plus récemment, des ligands « spectateurs » carbonés se sont avérés performants.

On peut en distinguer deux familles principales :

- les ligands neutres insaturés de type sp^2 : les carbènes.
- les ligands neutres saturés de type sp^3 : les ylures d'oniums.

I.1 Ligands carbonés neutres de type sp^2 : les carbènes.

Les carbènes,² ont été longtemps considérés comme des espèces très réactives. En 1950 puis 1964 cependant, Doering et Fischer ont successivement développé une chimie organométallique « systématique » de ces espèces autre fois considérées comme exotiques.³

¹ E. W. Abel, F.G.A. Stone, G. Wilkinson, *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vols. 7-9, Pergamon, New York, **1995**.

² a) F. E. Hann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1348 ; b) W. Krimse, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1767 ; c) R. W. Alder, M. E. Blake, M. E. Chaker, J. N. Harvey, F. Paolini, J. Schütz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*,

I.1.1 Propriétés électroniques des carbènes.

Les carbènes sont des composés neutres possédant un atome de carbone divalent à six électrons de valence. Ce carbone peut adopter une géométrie quasi-linéaire ou une géométrie coudée, avec tous les cas intermédiaires. Dans la géométrie linéaire, l'atome de carbone présente une hybridation de type sp avec deux orbitales non-liantes quasi-dégénérées (p_x et p_y). Dans la géométrie coudée, le carbone est hybridé sp^2 avec une orbitale p_π vide, et une orbitale $\sigma(sp^2)$ plus basse en énergie et doublement occupée (Schéma 1).

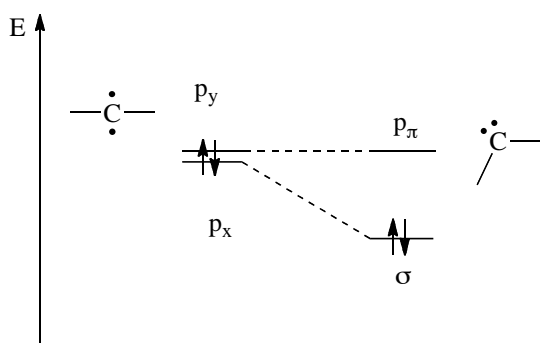


Schéma 1. Relation entre l'angle carbénique et les orbitales frontières.

Quatre configurations électroniques sont ainsi possibles (Schéma 2):

1- Les deux électrons occupent deux orbitales dégénérées différentes avec des spins parallèles. Cet état Hund $\sigma^1 p_\pi^1$ est triplet (3B_1).

2- Les deux électrons occupent deux orbitales différentes avec des spins anti-parallèles. Cet état anti-Hund $\sigma^1 p_\pi^1$ est singulet (1B_1).

3- Les deux électrons occupent la même orbitale σ ou p_π avec des spins opposés. Les états p_π^2 et σ^2 (le plus favorable) sont singulets (1A_1).

5896 ; d) Y. Canac, M. Soleilhavoup, S. Conjero, G. Bertrand, *J. Organomet, Chem.* **2004**, 689, 3857 ; e) D. Bourissou, O. Guerret, F.P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 39.

³ a) W. v. E. Doering, A. K. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 6162 ; b) E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, 3, 508.

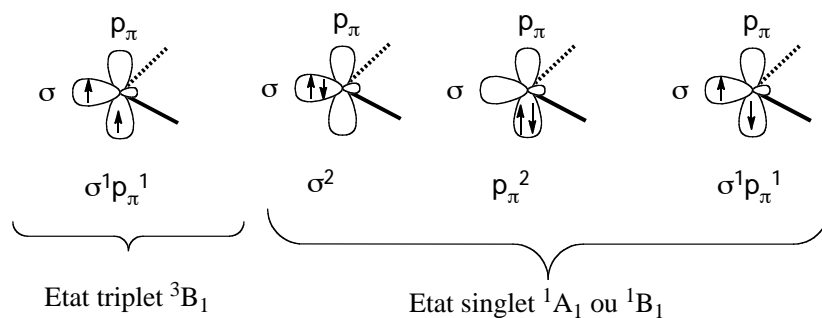


Schéma 2. Configurations électroniques possibles des carbènes à l'état triplet et singulet.

I.1.2 Influence des substituants en position α du centre carbénique.

Les substituants du centre carbénique peuvent être π -électro-donneurs (X) (par exemple : -F, -Cl, -Br, -I, -NR₂, -PR₂, -OR, -SR, -SR₃...) ou π -électro-attracteurs (Z) (par exemple : -COR, -CN, -CF₃, -BR₂, -SiR₃, -PR₃⁺...).

En fonction de la nature de ces substituants, les carbènes seront ainsi classés en trois catégories distinctes (Schéma 3).

a) Carbènes de type X-C-X (angle < 180°) :

Les deux atomes en α du centre carbénique sont π -électro-donneurs et σ -électro-attracteurs, « push-push » par effet mésomère et « pull-pull » par effet inductif. L'exemple le plus connu est celui des diaminocarbènes dans lesquels le centre électro-déficient est stabilisé par la donation des deux paires libres des atomes d'azote adjacents. La paire libre du centre carbénique est quant à elle stabilisée par l'effet inductif attracteur des atomes d'azote fortement électronégatifs.^{4,6}

b) Carbènes de type X-C-Z (angle $\approx 180^\circ$, structure quasi-linéaire) :

L'un des deux atomes en α du centre carbénique est π -électro-donneur alors que l'autre est π -électro-attracteur (« push-pull »). La paire libre du substituant X interagit avec l'orbitale p_y du centre carbénique et l'orbitale vacante du substituant Z avec l'orbitale p_x de ce même centre. Ces deux interactions définissent un système polarisé quasi-linéaire de type

⁴ a) R. Hoffmann, G. D. Zeiss, G. W. Van Dine, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 1485 ; b) N. C. Baird, K. F. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 1333 ; c) R. A. Moss, M. Wlostowski, S. Chen, K. Krogh-Jespersen, J. A. La Villa, R. A. Moss, S. Shen, R. S. Sherdian *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1920.

allène avec deux liaisons multiples $X=C$ et $C=Z$. Cette catégorie est représentée essentiellement par les phosphino(silyl)carbènes et les phosphino(phosphonio)carbènes.⁵

c) Carbènes de type Z-C-Z (angle = 180°, structure linéaire) :

Les deux atomes en α du centre carbénique sont π -électro-attracteurs et σ -électro-donneurs, « pull-pull » par effet mésomère et « push-push » par effet inductif. Les diborylcarbènes entreraient dans cette dernière catégorie mais n'ont pas été isolés à ce jour.⁶

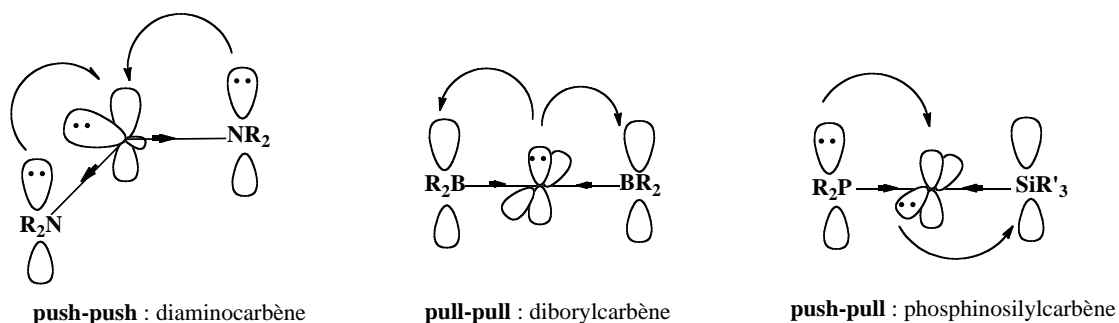


Schéma 3. Effet électronique des substituants du centre carbénique : type « push-push », « push-pull » et « pull-pull ».

I.1.3 Les carbènes triplets stables.

Les carbènes à l'état triplet ont été étudiés initialement par Zimmermann,⁷ mais il revient à Tomioka *et coll.* d'avoir les premiers isolé ces espèces bi-radicalaires très réactives.⁸

L'introduction de groupements aromatiques diversement substitués et surtout très encombrés permet de stabiliser les carbènes à l'état triplet. Par exemple, le carbène **II**

⁵ a) A. Igau, H. Grützmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6463 ; b) A. Igau, A. Baceiredo, G. Trinquier, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *5*, 621 ; c) P. Dyer, A. Baceiredo, G. Bertrand, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 46.

⁶ a) W. W. Schoeller, *J. Chem. Soc., Chem. Soc.* **1980**, 124 ; b) L. Pauling, *J. Chem. Soc., Chem. Com.* **1980**, 688 ; c) K. I. Irikura, W. A. III. Goddard, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 48.

⁷ H. E. Zimmermann, D. H. Paskovich, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2149.

⁸ a) H. Tomioka, *Acc. Chem. Soc. Res.* **1997**, *30*, 315 ; b) H. Tomioka, *In Advances in Carbene Chemistry* ; Brinker, U. H., Ed., Jai Press : Stamford, **1998** ; Vol. 2, p175.

préparé à partir de son précurseur diazoïque **I** par photolyse a pu être caractérisé par RPE et UV (Schéma 4).⁹

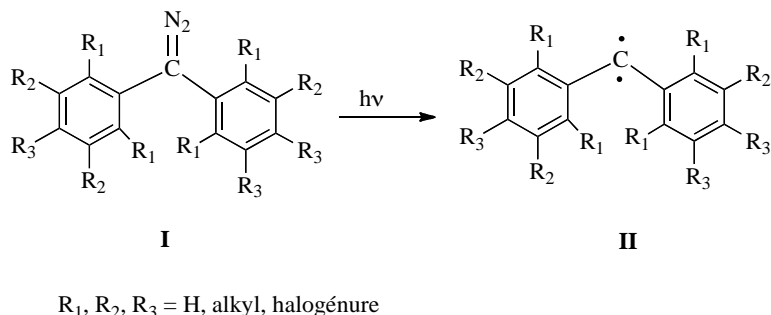


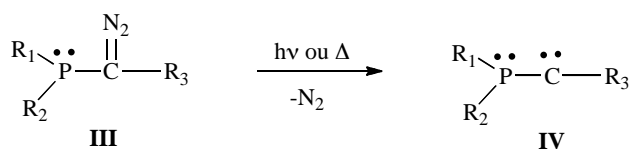
Schéma 4. Synthèse de carbènes triplets stables.

La stabilité des carbènes triplets est quantifiée par la mesure de leur temps de demi-vie ($t_{1/2}$) en utilisant la technique LFP (flash laser photolysis). Avec un groupement aryle non substitué (R₁ = R₂ = R₃ = H), $t_{1/2}$ = 0,002 ms. Avec un groupement polyfluoré (R₁ = R₂ = R₃ = F), $t_{1/2}$ = 0,0015 ms. Nous remarquons donc que plus les substituants sont volumineux, plus le temps de demi-vie devient important (par ex. avec R₁ = Br, R₂ = H et R₃ = *t*-Bu, $t_{1/2}$ = 16000 ms).

I.1.4 Les carbènes singulets stables.

Le premier carbène à l'état libre de type push-pull, un phosphino(silyl)carbène **IV**^{5a,b} a été isolé en 1988 dans l'équipe du Prof. G. Bertrand. Il a été obtenu par thermolyse ou photolyse du précurseur diazoïque correspondant **III** et analysé par les méthodes spectroscopiques classiques. Notons que divers substituants R₁, R₂ et R₃ (Schéma 5) sont possibles (Tableau 1).

⁹ H. Tomioka, K. Hirai, T. Nakayama, *J. Chem. Soc., Chem. Com.* **1997**, 1745.



- a) R1 = R2 = Ni-Pr₂, R3 = SiMe₃
- b) R1 = TMP, R2 = Ni-Pr₂, R3 = SiMe₃
- c) R1 = TMP, R2 = Ni-Pr₂, R3 = Si(i-Pr)₃
- d) R1 = TMP, R2 = Ph, R3 = SiMe₃
- e) R1 = TMP, R2 = Ph, R3 = SiMe₃
- f) R1 = R2 = Nc-Hex₂, R3 = SiMe₃
- g) R1 = R2 = N(t-Bu)SiMe₂N(t-Bu), R3 = SiMe₃

TMP: 2,2,2,6-tétraméthylpiperidino

Schéma 5. Synthèse du premier carbène singulet stable de type push-pull à partir de son précurseur diazoïque par Bertrand *et coll.*

Tableau 1. Principales données RMN et stabilité relative des phosphino(silyl)carbènes isolés.

	RMN ³¹ P III (ppm)	RMN ³¹ P IV (ppm)	RMN ¹³ C III (ppm) (J _{CP} en Hz)	RMN ²⁹ Si III (ppm)	Stabilité de III
a	+ 56,1	- 40,0	142,7 (159)	- 19,7	P.E. 75-80°C, 10 ⁻² mm Hg Plusieurs semaines à 25 °C
b	+ 88, 0	- 49,7	145,5 (203)	- 21,3	Plusieurs semaines à 25 °C
c	+ 88,7	- 27,8	120,7 (181)	- 2,8	Plusieurs semaines à 25 °C
d	+ 83,8	- 24,1	133,5 (147)	- 13,2	Plusieurs semaines à 25 °C

e	+ 25,0	- 38,1	136,9 (147)	- 17,0	Quelques heures à 25 °C
f	+ 58,0	- 31,4	139,3 (160)	- 19,7	Plusieurs semaines à 25°C
g	+ 137,9	- 26,7	77,6 (153)	- 17,8	P.F. 122°C Indéfiniment à 25°C

La structure exacte de ces carbènes a été analysée par diffraction des rayons X quelques années plus tard par l'intermédiaire du carbène **VI** (Schéma 6).

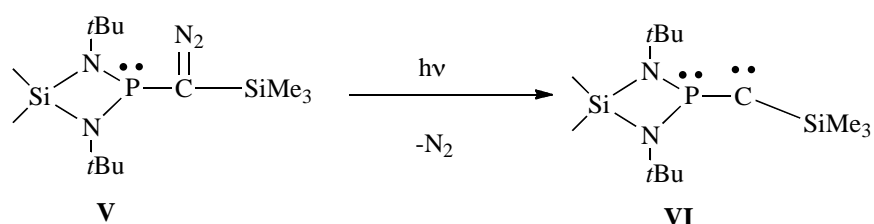


Schéma 6. Premier phosphino(silyl)carbène analysé par diffraction des rayons X.

Par la suite, ces carbènes se sont avérés être de « mauvais ligands » de métaux de transition, en raison principalement de la valeur trop importante de l'angle carbénique P-C-Si (152,6°) qui ne permet pas un bon recouvrement orbitalaire avec le fragment métallique (Figure 1).¹⁰

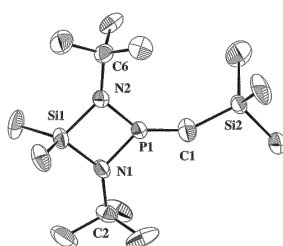


Figure 1. Diagramme ORTEP de la structure du phosphino(silyl)carbène **VI** déterminé par DRX.

¹⁰ a) T. Kato, H. Gornitzka, A. Baceiredo, A. Savin, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 998 ; b) D. Martin, O. Illa, A. Baceiredo, G. Bertrand, R. M. Ortuno, V. Branchadell, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 5671.

Trois années plus tard, en 1991 l'équipe du Prof. A. Arduengo a isolé le premier carbène cyclique de type diaminocarbène, génériquement intitulé carbène N-hétérocyclique (NHC).

Les NHCs sont généralement obtenus par déprotonation de leurs acides conjugués cationiques. Par exemple, l'imidazolylidène à substituants *N*-adamantyles **VIII** a été isolé à partir de l'imidazolium **VII** par déprotonation à l'aide de *t*-BuOK (Schéma 7).¹¹

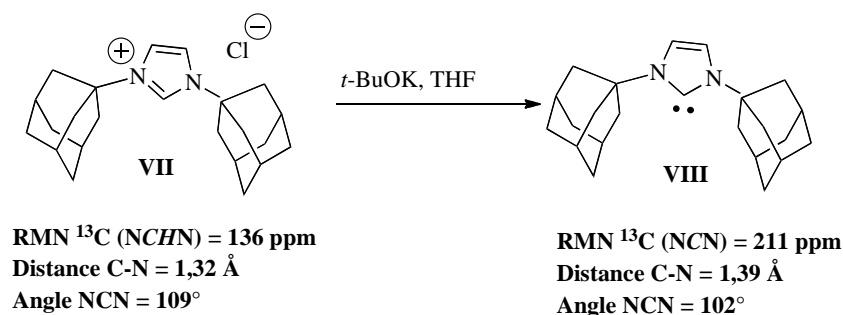


Schéma 7. Synthèse du premier NHC libre **VIII** par A. Arduengo *et coll.* en 1991.

Après ce rapport, de nombreux chimistes ont commencé ainsi à s'intéresser à ce nouveau type de ligand carboné stable (type L, donneur à 2 électrons comme les phosphines), fortement σ -donneur et faiblement π -accepteur.

I.1.5. Les carbènes N-hétérocycliques (NHCs).

Des NHCs de type **A-G** avec des tailles d'hétérocycle variant de 4 à 7 atomes ont été synthétisés au cours de ces dernières années (Schéma 8).

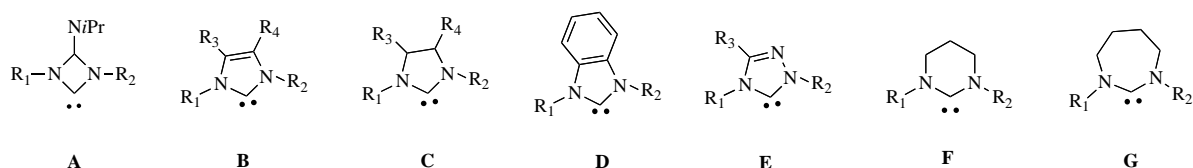


Schéma 8. Différents types de NHCs **A-G** décrits dans la bibliographie.

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour accéder aux NHCs à l'état libre. La première et la plus utilisée consiste en la déprotonation des sels d'azolium correspondants,¹²

¹¹ A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2801.

l'avantage de cette méthode étant la disponibilité et la stabilité des précurseurs cationiques. La réaction de déprotonation dépend essentiellement du pK_a des sels d'azolium qui donne ainsi une information sur la basicité et donc le potentiel coordinant des NHCs obtenus. Par exemple, Alder et *al.* ont déterminé le pK_a de l'acide conjugué du 1,3-diisopropyl-4,5-diméthylimidazol-2-ylidène qui est d'environ de 24 dans le DMSO.¹³ Plusieurs travaux ont été réalisés sur la détermination des valeurs de pK_a des sels d'azolium (Schéma 9).¹⁴

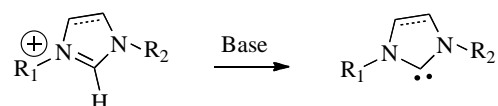


Schéma 9. Synthèse des NHCs libres par déprotonation des sels d'azolium correspondants.

D'autres méthodes plus ponctuelles pour la synthèse de NHCs à l'état libre ont été rapportées (Schéma 10).

- Désulfuration de thiourées par addition de potassium dans le THF (à reflux).¹⁵
- Pyrrolyse d'imidazolines avec élimination soit de MeOH, ou CHCl₃, ou CHF₃, ou C₆H₅F (le triphényltriazolidène a été obtenu par cette voie).¹⁶
- Pyrrolyse d'adduits NHCs-CO₂.¹⁷
- Traitement de chloro-azoliums par le bis(triméthylsilyl)mercure [Hg(SiMe₃)₂].¹⁸

¹² P. deFrémont, N. Marion, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 862.

¹³ R. W. Alder, P. R. Allen, S. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1267.

¹⁴ a) A. M. Magill, B. F. Yates, *Aust. J. Chem.* **2004**, 57, 1205 ; b) A. M. Magill, K. J. Cavell, B. F. Yates, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 8717 ; c) Y. Chu, H. Deng, J. -P. Cheng, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 7790 ; d) T. L. Amyes, S. T. Diver, J. P. Richard, F. M. Rivas, K. Toth, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4366.

¹⁵ a) N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis*, **1993**, 561 ; b) M. K. Denk, A. Hezarkhani, F. -L. Zheng, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 3527.

¹⁶ a) G. W. Nuce, S. Csihony, R. M. Waymouth, J. L. Hedrich, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 4073 ; b) R. B. Bedford, M. Bethan, D. W. Bruce, A. A. Danopoulos, R. M. Frost, M. Hird, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 1104.

¹⁷ a) B. Bantu, G. M. Pawar, U. Decker, K. Wurst, A. M. Schmidt, M. R. Buchmeiser, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 3103

¹⁸ M. Otto, S. Conejero, Y. Canac, V. D. Romanenko, V. Rudzevitch, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1016.

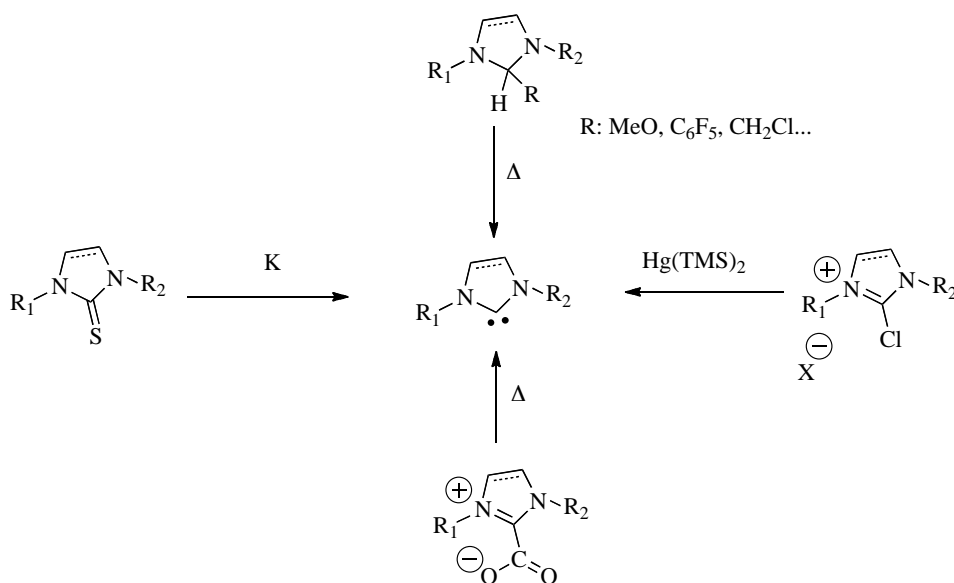


Schéma 10. Principes des différentes méthodes d'accès aux NHCs libres.

Un représentant d'un autre type de NHC, dit 'NHC anormal', a été récemment isolé et cristallisé à l'état libre par l'équipe de G. Bertrand, ce type de carbène étant plus donneur que les NHCs classiques.¹⁹ Ce NHC anormal **X** a été préparé à partir de l'imidazolium **IX** par déprotonation en position C-5 (position 'anormale'), la position C-2 (position 'normale') étant bloquée par un substituant phényle (Schéma 11).²⁰

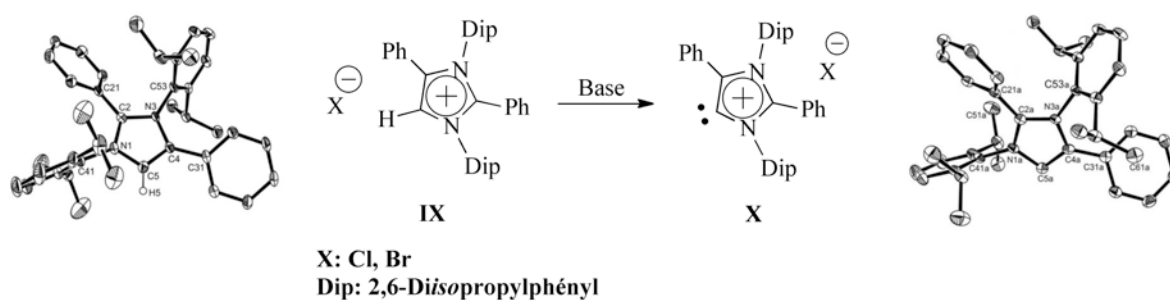
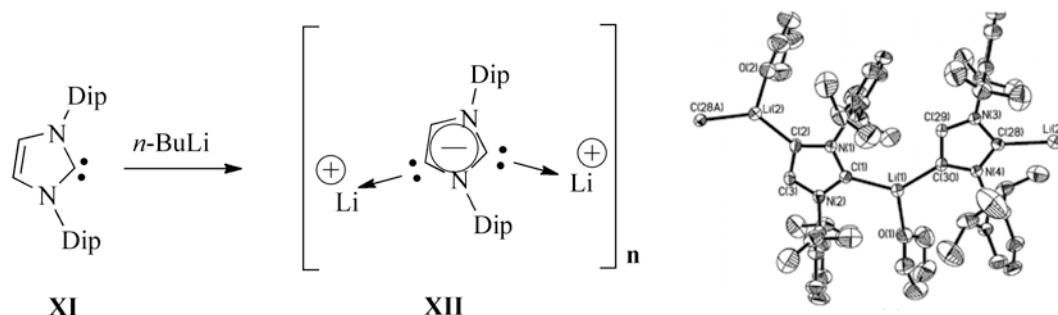


Schéma 11. Synthèse et diagramme ORTEP du premier NHC anormal à l'état libre.

¹⁹ O. Schuster, L. Yang, H. G. Raubenheimer, M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3448.

²⁰ E. Aldeco-Perez, A. J. Rosenthal, B. Donnadieu, P. Parameswaran, G. Frenking, G. Bertrand, *Science*, **2009**, *326*, 556.

Très récemment, G. H. Robinson *et coll* ont décrit la synthèse et la structure par diffraction des rayons X d'un bis-carbène présentant à la fois un motif NHC normal et un motif NHC anormal dans le même cycle. Ce bis-carbène **XII** a été préparé à partir du NHC dit normal par déprotonation de la position anormale à l'aide d'une base forte (Schéma 12).²¹



Dip: 2,6-Diisopropylphényl

Schéma 12. Synthèse et diagramme ORTEP d'un bis-NHC **XII**.

I.1.6. Les carbènes cycliques de type non-diaminocarbène.

Il existe des analogues stables de NHCs qui ont été synthétisés et isolés à l'état solide et caractérisés par diffraction des rayons X.²² Il s'agit notamment des diphosphinocarbènes cycliques (PHCs) (**G**),²³ des alkyl(amino) carbènes cycliques (CAACs) (**H**)²⁴ et des cyclopropénylidènes (BACs) (**I**)²⁵ (Schéma 13).

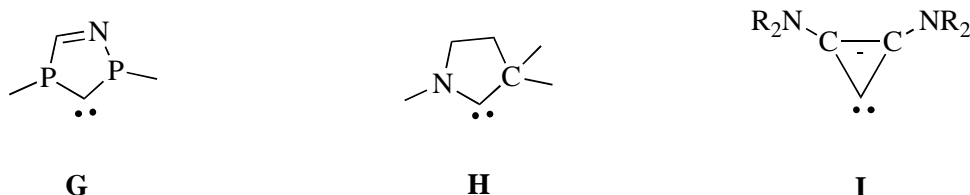


Schéma 13. Différents types de carbènes non-diamino stables à l'état libre.

²¹ Y. Wang, Y. Xie, M. Y. Abraham, P. Wei, H. F. Schaefer III, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 14370.

²² M. Melaimi, M. Solihavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, Sous Presse.

²³ D. Martin, A. Baceiredo, H. Gornitzka, W. W. Scholler, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 1700.

²⁴ V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5705.

²⁵ V. Lavallo, Y. Canac, B. Donnadiou, W. W. Scholler G. Bertrand, *Science*, **2006**, 312, 722.

I.1.7. Les NHCs en chimie de coordination.

Les premiers exemples de complexes organométalliques de NHCs ont été décrits par Ofele et Wanzlick dans les années 60,²⁶ puis par Lappert *et coll.* dans les années 70-80.²⁷ Cependant ce n'est qu'après l'isolation des premiers NHCs libres par A. Arduengo *et coll.* que la chimie de coordination de ces ligands s'est réellement développée.¹¹ Les NHCs ont été ensuite largement utilisés comme ligands en chimie organométallique et complexés à la plupart des métaux de la classification périodique.

D'un point de vue fondamental, la liaison carbène-métal peut-être décrite de deux façons distinctes (Schéma 14).

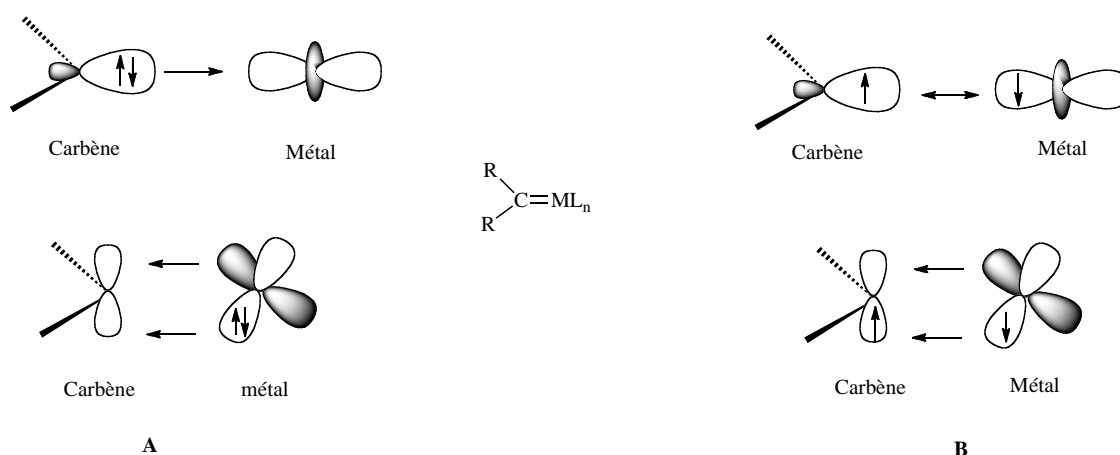


Schéma 14. Analyse de la liaison de type donneur-accepteur dans les carbènes de Fischer (A), et de type covalent dans les carbènes de Schrock (B).

- La première implique une donation σ du carbène supposé singulet vers le métal et une rétrodonation π du métal vers l'orbitale vacante du carbène entraînant une liaison multiple (type Fischer A). L'atome de carbone possède ici un caractère électrophile.
- La deuxième implique une liaison covalente entre le carbène et le métal résultant de l'interaction d'un carbène triplet et d'un fragment métallique également à l'état triplet (type Schrock B).²⁸ L'atome de carbone possède ici un caractère nucléophile.

²⁶ a) K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 7, 141 ; b) H. -W. Wanzlick, H. -J. Schönherr, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, 7, 141.

²⁷ M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 358, 185.

²⁸ R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of Transition Metals*, Wiley Interscience, New York, **2001**, 292.

Bien que la rétrodonation π du métal soit négligeable, les NHCs sont plutôt considérés comme des carbènes de type Fischer car le niveau énergétique de l'orbitale p_π potentiellement vacante du NHC est trop haut en énergie à cause de la forte π -donation des atomes d'azote adjacents. Les complexes de NHC sont par ailleurs isostructuraux d'urées, comme les complexes de carbènes de Fischer classiques sont isostructuraux d'esters ($C=O \rightarrow C=M$).

I.1.8 Différentes voies de synthèse de complexes à ligand NHC.

Les méthodes les plus largement utilisées pour la synthèse de complexes de NHCs sont détaillées ci-après.

a) *A partir du NHC libre ou de son précurseur cationique.*

La coordination des NHCs à un centre métallique est réalisée soit par réaction séparée du carbène libre ou de son dimère, soit en combinant *in situ* la déprotonation du sel d'azolium et la coordination du carbène formé (Schéma 15).

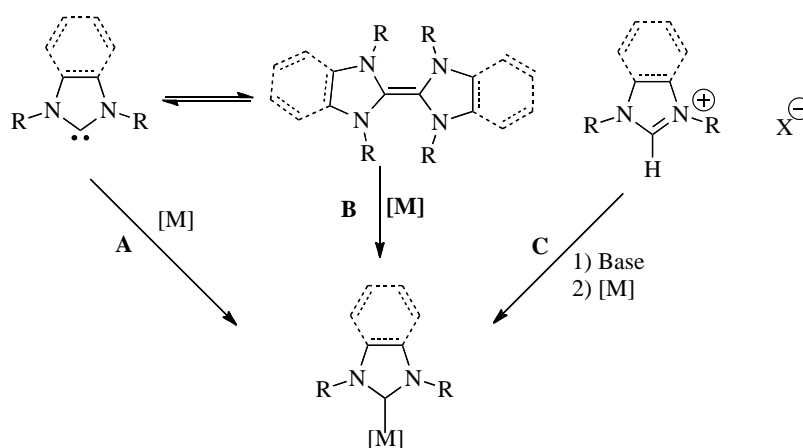


Schéma 15. Méthodes classiques pour la préparation de complexes de NHCs.

Le méthode (A) est généralement la plus efficace, à condition bien évidemment que le carbène soit suffisamment stable à l'état libre. La dissociation des dimères correspondants (voie B) peut aussi conduire à des complexes de NHCs.²⁹

La méthode la plus utilisée reste cependant la déprotonation *in situ* des sels d'azolium par addition d'une base suivie de la coordination des NHCs produits. Wanzlick et Ofele avaient

²⁹ a) M. F. Lapert, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5467 ; b) M. F. Lapert, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 358, 185.

déjà montré que la déprotonation *in situ* de sels d'imidazolium en présence d'un métal pouvait conduire au complexe carbénique souhaité.^{26a,b} Dans d'autres cas, l'utilisation d'un précurseur métallique contenant un ligand basique (acétate, hydruure ou alkyl) comme le diacétate de palladium [Pd(OAc)₂] peut directement conduire au complexe carbénique.³⁰

b) Par transmétallation.

Le transfert du carbène d'un complexe labile de métal de transition vers un autre métal a été développé en 1998 par Ivan J. B. Lin *et coll.*³¹ Cette méthode repose sur la préparation de complexes d'argent de NHCs qui s'effectue généralement avec de bons rendements. La déprotonation de l'azolium a lieu *in situ* en présence d'oxyde d'argent (Ag₂O) et dépend essentiellement de la nature de l'anion et de l'encombrement stérique des substituants des atomes d'azotes du cycle (Schéma 15).

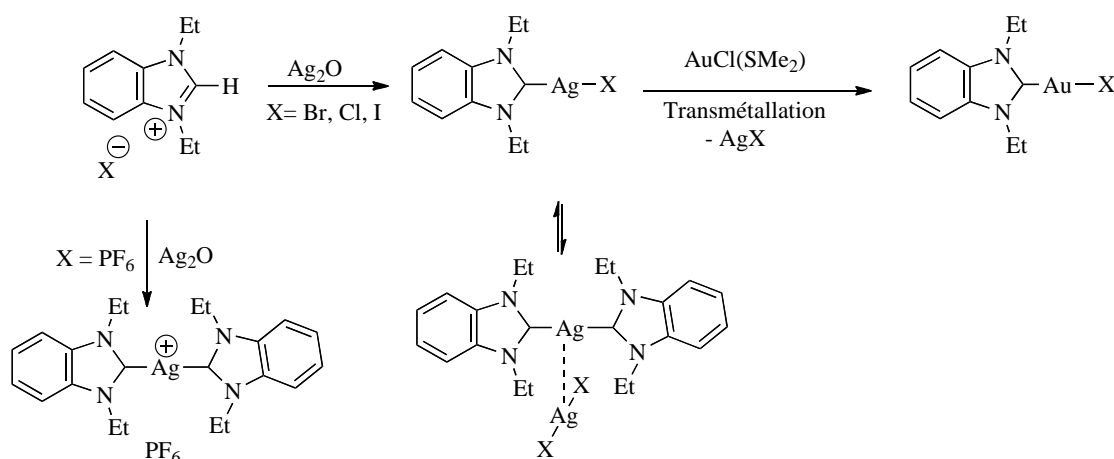


Schéma 15. Synthèse d'un complexe d'argent(I) de NHC, suivie d'une trans-métallation sur un précurseur d'or [AuCl(SMe)₂].

Un avantage de cette méthode est qu'elle s'accommode de conditions douces ; en effet la réaction a lieu généralement à température ambiante, et le complexe d'argent est souvent

³⁰ T. Weskamp, V. P. W. Böhm, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 600, 12.

³¹ H. M. J. Wang, I. J. B. Lin, *Organometallics*, **1998**, 17, 971

assez stable pour être isolé. Ce procédé a été appliqué avec succès à de nombreux autres métaux : M = Au, Cu, Ni, Pd, Pt, Rh, Ir, Ru... (Schéma 16).³²

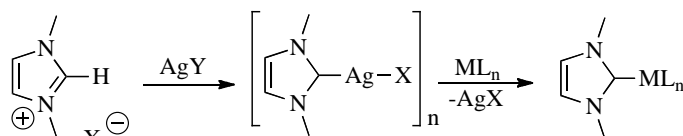


Schéma 16. Transmétallation d'un complexe NHC-Ag(I) avec différents métaux.

D'autres précurseurs d'argent sont également possibles : $\text{Ag}_2(\text{CO}_3)$,³³ AgOAc ,³⁴ et $\text{AgOC}(\text{CF}_3)_3$.³⁵

Par analogie au transfert de carbènes à partir de complexes d'argent, C. S. J. Cazin *et Coll.*³⁶ ont récemment décrit la synthèse d'un complexe de cuivre(I) qui permet la transmétallation du NHC sur un autre métal (Pd, Au). Cette méthode conduit également à de bons rendements, et présente l'avantage que le cuivre est moins coûteux que l'argent (Schéma 17).

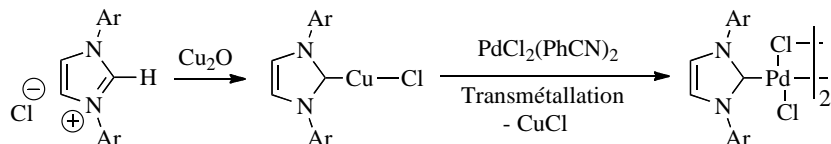


Schéma 17. Transfert de carbènes par l'intermédiaire de complexes de cuivre(I).

³² a) J. C. Garisson, W. J. Youngs, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 3978 ; b) I. J. B. Lin, C. S. Vasam, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 642.

³³ A. A. D. Tulloch, A. A. Danopoulos, S. Winston, S. Kleinhenz, G. Eastham, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 4499.

³⁴ O. Guerret, S. Solé, H. Gornitzka, M. Teichert, G. Trinquier, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 6668.

³⁵ T. K. Maishal, J. -M. Basset, M. Boualleg, C. Copéret, L. Veyre, C. Thieuleux, *Dalton Trans.* **2009**, 6956.

³⁶ M. R. L. Furst, C. S. J. Cazin, *Chem. Comm.* **2010**, 46, 6924.

c) *Par addition oxydante.*

Les premiers exemples d'addition oxydante de 2-chloro-thiazoles avec des complexes de métaux d^9 et d^{10} ont été rapportés par Roper *et coll.* dans les années 70.³⁷ Des études expérimentales et théoriques réalisées par Cavell et Yates sur l'addition oxydante de sels d'imidazolium (avec X : H, Halogène) sur des métaux du groupe X au degré d'oxydation (0) ont montré que ce processus était énergétiquement favorable (Schéma 18).³⁸

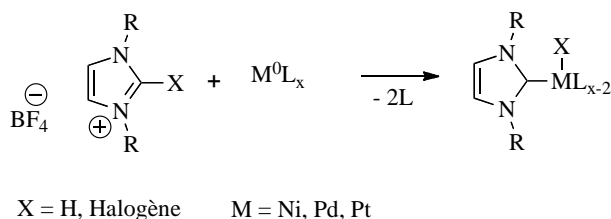


Schéma 18. Addition oxydante d'un sel d'imidazolium sur un précurseur métallique.

Plusieurs exemples de synthèse de complexes de NHCs par addition oxydante ont été ensuite décrits dans la littérature (Schéma 19).³⁹

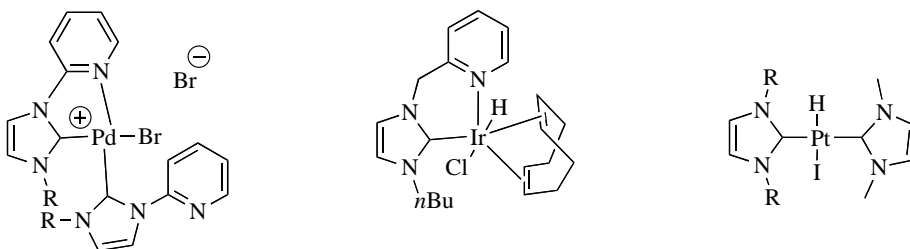


Schéma 19. Structures de complexes de NHCs obtenus par addition oxydante (Schéma 18).

³⁷ a) P. J. Fraser, W. R. Roper, F. G. A. Stone, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 50, C54 ; b) P. J. Fraser, W. R. Roper, F. G. A. Stone, *Dalton Trans.* **1974**, 102.

³⁸ a) D. S. McGuinness, K. J. Cavell, B. F. Yates, *Chem. Comm.* **2001**, 355 ; b) D. S. McGuinness, K. J. Cavell, B. F. Yates, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 8317 ; c) D. S. McGuinness, K. J. Cavell, B. F. Yates, *Dalton Trans.* **2007**, 4650.

³⁹ a) S. Gründemann, M. Albrecht, A. Kovacevic, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Dalton Trans.* **2002**, 2163 ; b) E. Mas-Marza, M. Sannau, E. Peris, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 9961 ; c) M. A. Duin, N. D. Clement, K. J. Cavell, C. J. Elsevier, *Chem. Comm.* **2003**, 400.

I.1.9 Les NHCs et autres carbènes en catalyse.

Les complexes carbéniques étant particulièrement stables, ils furent testés très rapidement pour des applications en catalyse. Ces complexes sont généralement stables à l'air, à l'oxydation, à l'humidité et à la température avec une liaison métal-carbène très forte.

Ainsi après le développement de la chimie de coordination des NHCs, W. A. Hermann *et coll.* ont utilisé pour la première fois des complexes de NHCs comme catalyseurs dans des réactions de couplage C–C de type Heck. Ils ont obtenu de bons rendements avec des taux catalytiques très faibles, et ont démontré que ces complexes carbéniques étaient plus stables dans le milieu réactionnel que leurs analogues phosphorés.⁴⁰

De nombreuses applications de complexes carbéniques (Pd ou Ni) ont été ensuite décrites dans des couplages C-C de type (Sonogashira, Suzuki, Negishi...). Les carbènes étant des ligands plus σ -donneurs que les phosphines, ils favorisent ainsi l'addition oxydante de l'halogénure RX (avec R = aryl, allyl, vinyl, alkyl) qui constitue souvent l'étape limitante du cycle catalytique.

Des complexes de NHCs de ruthénium ont été développés pour la catalyse de la réaction de métathèse des oléfines ; le changement d'un ligand phosphine (PCy₃ : catalyseur de Grubbs 1^{ère} génération) par un ligand carbénique comme le 1,3-bis(mésityl)imidazolinylidène (catalyseur de Grubbs 2^{ème} génération) permet ainsi d'améliorer ce processus. Par la suite d'autres analogues de catalyseurs de Grubbs avec des ligands NHCs ou autres carbènes (principalement les alkyl(amino) carbènes cycliques CAACs) ont été rapportés (Schéma 20).⁴¹

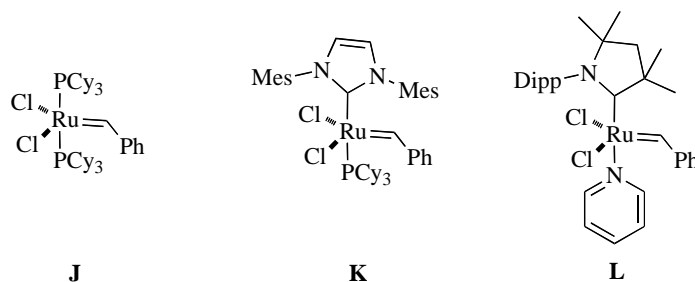


Schéma 20. Représentation des catalyseurs de Grubbs de première (**J**), et deuxième (**K**) génération et son analogue à ligand CAAC (**L**).

⁴⁰ W. A. Hermann, M. Elison, J. Fisher, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 2371.

⁴¹ a) G. C. Vougioukalakis, R. H. Grubbs, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 1746 ; b) A. M. Lozana-Villa, S. Mosaert, A. Bajek, F. Verpoort, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 4865.

De nombreux travaux ont été publiés sur l'utilisation de NHC et de ligands carbéniques non-diamino en catalyse organométallique, mais aussi en catalyse organique.⁴²

I.2. Ligands carbonés neutres saturés de type sp^3 .

Les ligands neutres liés au métal par un carbone hybridé sp^3 sont essentiellement représentés par les ylures d'onium (S, P, N, As).⁴³ A la différence des autres ligands alkyles anioniques, les ylures de phosphonium α -zwitterioniques mais neutres à l'état libre sont des ligands très stables.

En 1919 Staudinger⁴⁴ a synthétisé le premier ylure de phosphonium **XII** et décrit sa réactivité vis-à-vis des isocyanates conduisant à l'imino-cétène **XIII** (Schéma 21).

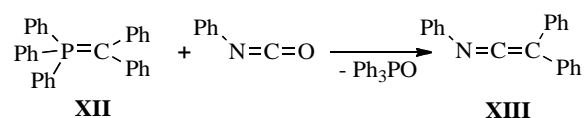


Schéma 21. Réactivité de l'ylure de phosphonium **XII** avec un isocyanate.

Dans les années 1940, Wittig⁴⁵ s'intéressa à la synthèse de dérivés carbonés pentavalents d'éléments du groupe V (pnictogènes). Il réalise alors la synthèse du pentaphénylphosphorane par action du phényllithium sur le sel de tétraphénylphosphonium. L'action du phényllithium sur le sel de méthyltriphenylphosphonium ne conduisit cependant pas au produit attendu **XIV**. Au lieu de cela, l'ylure de phosphonium **XV** est généré et peut être piégé par addition de benzophénone pour donner l'alcène **XVI** et l'oxyde de

⁴² a) D. Eners, O. Niemeier, A. Henseler, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 5606 ; b) N. Marion, S. Diez-González, S. P. Nolan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 2988 ; c) J. S. Johnson, *Opinion Drug. Discov. Develop.* **2007**, 10, 691

⁴³ a) E. J. Coyne, D. G. Gilheany, *Comprehensive organic functional group transformation*, Vol 3, Chap 3.13. Pergamon, **1995**, Oxford, UK ; b) A. W. Johnson, *Ylide and imines of phosphorus*. **1993**, Wiley, New York, USA ; c) O. I. Kolodizhnyi, *Phosphorus ylides*, 1999, Wiley Weinheim, Germany ; e) E. Vedejs, F. G. West, *Chem. Rev.* **1986**, 86, 941 ; f) O. I. Kolodiazhnyi, *Tetrahedron*, **1996**, 52, 1855 ; g) I. Coldham, R. Hufton, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 2765 ; i) D. J. Burton, Z. -Y. Yang, W. Qui, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 1641.

⁴⁴ H. Staudinger, J. Meyer, *Helv. Chim. Acta.* **1919**, 2, 635.

⁴⁵ G. Wittig, M. Reiber, *Liebigs. Ann. Chem.* **1949**, 562, 177 ; G. Wittig, G. Geissler, *Liebigs. Ann. Chem.* **1953**, 580, 44.

triphénylphosphine (Schéma 22).⁴⁶ Il s'agissait du premier exemple de ce qui porte aujourd'hui le nom de *réaction d'oléfination de Wittig*.

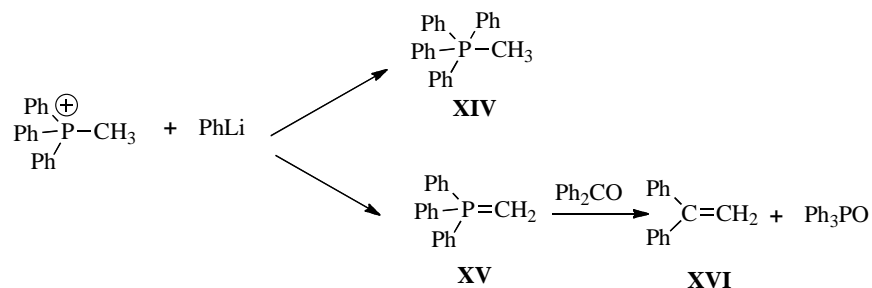


Schéma 22. Formation de l'ylure de phosphonium **XV** et réaction avec la benzophénone pour donner l'alcène **XVI**.

Après généralisation de ce processus, Wittig proposera l'application de cette réaction à la synthèse de la vitamine A, en collaboration avec la société BASF.⁴⁷ La réaction de Wittig, a fait l'objet d'innombrables travaux, et s'est avéré un processus-clef dans la synthèse totale de substances naturelles. En 1979, Wittig sera récompensé par le prix Nobel de Chimie pour l'ensemble de ses travaux.

Enfin notons que les ylures de phosphonium représentent la principale catégorie des ylures.⁴⁸

I.2.1 Structure des ylures.

Les ylures sont des espèces nucléophiles qui répondent à la définition de A. W. Johnson : « un ylure correspond à un carbanion lié directement à un hétéroatome avec une charge formelle positive, cette charge résultant du nombre de liaisons σ entre l'hétéroatome et ces substituants ».^{43b}

Les ylures sont *a priori* décrits par deux formes de résonance, la première formellement apolaire avec une double liaison C=P (forme « ylène »), la seconde formellement

⁴⁶ G. Wittig, G. Geissler, *Liebigs Ann. Chem.* **1953**, 580, 44.

⁴⁷ G. Wittig, H. Pommer, Ger. Patent 32741 IVB/120, **1954**.

⁴⁸ G. Wittig *Science* **1980**, 210, 600.

zwitterionique avec une charge avec une charge négative sur l'atome de carbone et une charge positive sur l'hétéroatome (forme « ylure » proprement dite) (Schéma 23).^{49, 41b}

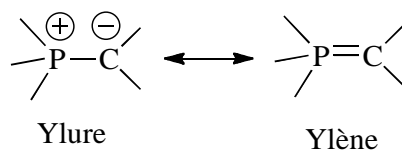


Schéma 23. Description mésomère des ylures de phosphonium : formes ylure et ylène.

Différentes études de diffraction de rayons X d'ylures de phosphonium indiquent des valeurs de longueurs de liaison P-C comprises entre 1,61 et 1,73 Å. Pour comparaison, la longueur de la liaison P=C double des phosphaalcènes est de 1,65 Å. A la différence d'une liaison double « classique », la barrière de rotation autour de la liaison P-C dans les ylures n'est que 4-5 kcal/mol. L'environnement autour de l'atome de phosphore est tétraédrique tandis que celui autour de l'atome de carbone est proche de la planéité avec cependant une légère pyramidalisation (0-20°) qui s'accompagne d'un allongement relatif de la liaison P-R_a (Schéma 24).

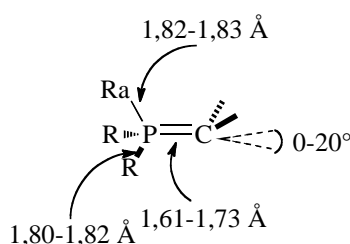


Schéma 24. Géométrie des ylures de phosphonium.

D'un point de vue orbitalaire, le caractère double de la liaison ylure a été longtemps expliqué par un recouvrement de type $(d-p)\pi$ en invoquant une participation d'une orbitale d de « basse énergie » de l'atome de phosphore. Des études théoriques ultérieures ont montré que l'implication des orbitales d du phosphore n'est en fait que mineure.

Une description plus satisfaisante de cette liaison fait intervenir la rétrodonation anionique de l'atome de carbone vers une combinaison des orbitales σ^* des liaisons P-C (Schéma 25). Les calculs révèlent une distribution électronique dissymétrique, avec une

⁴⁹ D. G. Gilheany, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 1339.

forte densité sur l'atome de carbone. La liaison P-C des ylures est donc une liaison double très polarisée. Il en résulte que les ylures sont nucléophiles et basiques par le carbone,⁴⁷ et donc *a priori* σ -donneurs vis-à-vis d'acides de Lewis tels que des sels de métaux « mous » comme les métaux de transition.



Schéma 25. Description orbitale de la liaison ylure PC.

Des substituants à effet $-M$ de l'atome de carbone de l'ylure permettent la délocalisation de la charge négative, et les ylures sont ainsi classés en trois catégories : non-stabilisés, semi-stabilisés et stabilisés.

Les groupements carboxyles d'esters, céto- ou cyano- par exemple sont en mesure de délocaliser la charge négative très efficacement, conduisant à des ylures stables à l'air et à l'humidité. Dans le cas opposé des ylures non stabilisés, les deux substituants du carbone sont des atomes d'hydrogène ou des groupements alkyles. Dans ce cas, la charge négative reste localisée sur l'atome de carbone et rend ces ylures très nucléophiles, et instables à l'air et à l'humidité. Le cas intermédiaire est représenté par les ylures semi-stabilisés où les deux substituants sont des groupements phényles, allyles ou vinyles (Schéma 26).

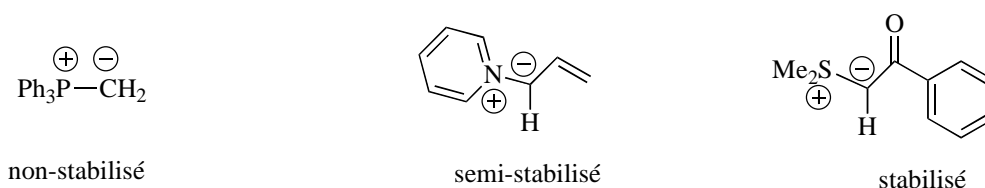


Schéma 26. Classification des ylures en fonction de la nature des substituants situés sur l'atome de carbone.

I.2.2 Synthèse des ylures.

Il existe plusieurs méthodes de préparation des ylures (Schéma 27). La première méthode la plus utilisée a lieu en deux étapes à partir d'un nucléophile neutre EZ_n (NR_3 , PR_3 , AsR_3 , SR_2 ...) et correspond à une quaternisation par un halogénure d'alkyle primaire ou secondaire pour former un sel d'onium suivie d'une déprotonation (méthode a).

La réaction de désilylation d'un sel d'onium α -silylé (méthode b) est une méthode alternative à la réaction de déprotonation, l'agent de désilylation le plus efficace étant l'anion fluorure. L'attaque nucléophile du réactif de Schwiezer sur un sel de vinylphosphonium conduit également à des ylures (méthode c).

La coupure homolytique d'une double liaison $Z_nE=C$ conduit formellement à un carbène et un nucléophile $Z_nE\cdot$, et la réaction inverse entre un carbène et un nucléophile ($:NR_3$, $:PR_3$, $:AsR_3$, $:SR_2\ldots$) peut permettre d'obtenir un ylure. Le carbène est généralement stabilisé sous sa forme diazoïque, et cette méthode s'applique notamment aux ylures de sulfonium, qui sont dès lors considérés comme des agents de transfert de carbènes (méthode d).

Une autre méthode de synthèse d'ylures met en jeu la réaction de nucléophiles variés (phosphines, amines, sulfures...) avec des substrats insaturés (alcènes, alcynes). Cette dernière méthode est applicable à une large variété de substrats (méthode e).⁴¹

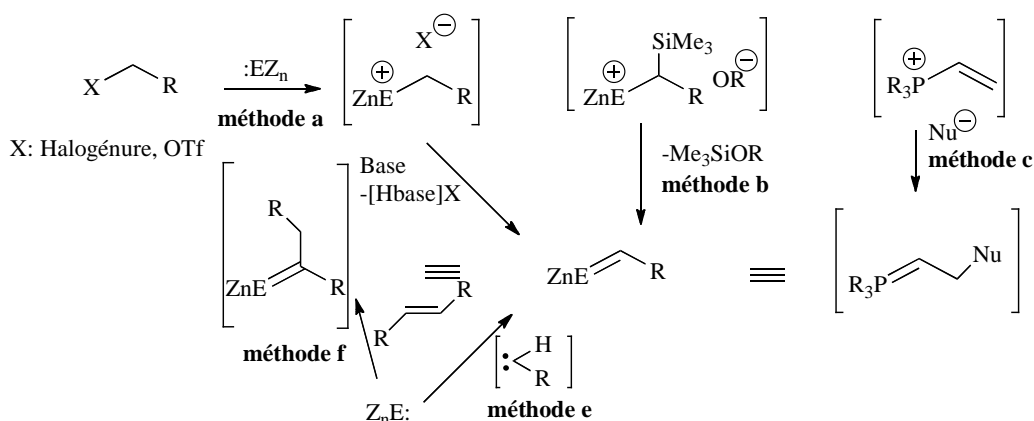


Schéma 27. Différentes méthodes de synthèse **a-e** des ylures.

I.2.3 Réactivité des ylures en chimie organique.

Les ylures les plus utilisés en synthèse organique sont les ylures de phosphonium, suivis des ylures de sulfonium,⁵⁰ et dans une moindre mesure des ylures d'ammonium.⁵¹

La réactivité des ylures de phosphonium est principalement illustrée par la réaction de Wittig qui permet de convertir une fonction carbonyle (aldéhydes ou cétones) en double

⁵⁰ a) Y. Tang, S. Ye, X. L. Sun, *Synlett* **2005**, 18, 2720 ; b) V. K. Aggraval, C. L. Winn, *Acc. Chem. Res.* **2004**, 37, 611.

⁵¹ H. R. Rudler, M. Audouin, E. Chelain, B. Denise, R. Goumont, A. Massoud, A. Parlier, A. Parceau, M. Rudler, R. Yefsah, C. Alvarez, F. Delgado-Reyes, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, 20, 503.

liaison C=C. D'autres hétéroatomes doublement liés peuvent aussi être substitué par le méthylène (ou carbène) d'ylures de phosphonium (Schéma 28).

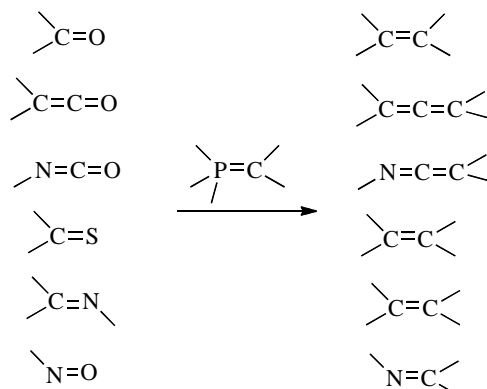


Schéma 28. Transformations organiques possibles à partir des ylures de phosphonium.

Les ylures de sulfonium réagissent différemment avec les composés carbonylés. Ils conduisent en effet à des époxydes, en outre les ylures de sulfonium allyliques subissent la transposition de Stevens pour conduire au sulfure homoallylique correspondant (Schéma 29).⁵²

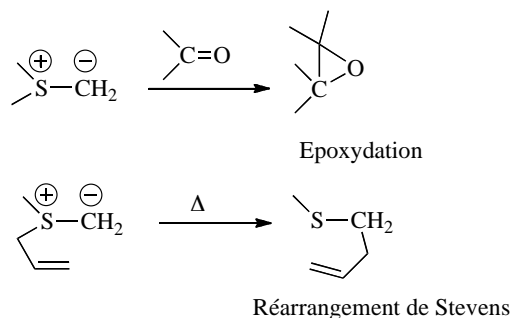


Schéma 29. Réactivité des ylures de sulfonium.

1.2.4 Les ylures en chimie organométallique.

Tous comme les NHCs, les ylures de phosphonium ont été utilisés comme ligands fortement σ -donneurs (type X, donneur à 1 électron) vis-à-vis de la plupart des métaux de la classification périodique. Le premier complexe d'ylure a été synthétisé en 1969 par Arnup et

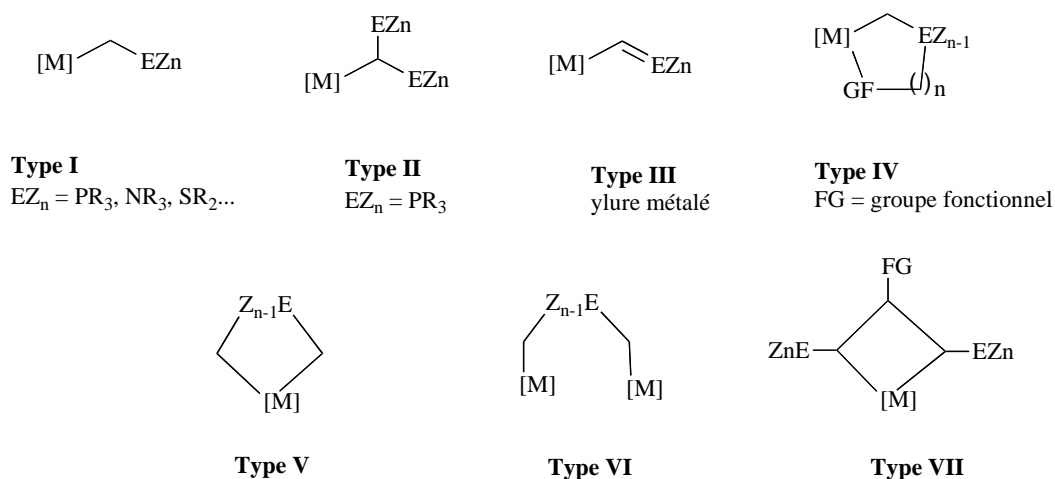
⁵² a) T. S. Stevens, C. M. Creighton, A. B. Gordon, M. MacNicol, *J. Chem. Soc.* **1928**, 3193 ; b) J. L. Dunn, T. S. Stevens, *J. Chem. Soc.* **1932**, 1926.

Baird,⁵³ mais la contribution essentielle au développement de la chimie des ylures de phosphonium a été apportée quelques années plus tard par Schmidbaur.⁵⁴

Différents modes de coordination des ylures avec les métaux de transition sont *a priori* envisageables (Schéma 30), mais dans tous les complexes décrits le ligand ylure se comporte comme un ligand carboné η^1 (C), le mode η^2 (P=C) n'étant pas mentionné dans la bibliographie expérimentale.⁵⁵

Les différents modes de coordination sont illustrés dans le schéma 30. Les modes I et II correspondent à des ylures monodentes coordonnés par l'atome de carbone $C\alpha$, comme dans la majorité des ylures 'simples' et des carbodiphosphoranes. Le mode III décrit les ylures métallés dans lesquels le métal remplace formellement un des substituants porté par l'atome de carbone, menant ainsi à des ligands anioniques de type yldiure.⁵⁶

Le mode IV représente des systèmes chélatants dans lesquels l'atome de carbone ylure $C\alpha$ et un hétéroatome présent dans le ligand agissent simultanément comme donneurs vis-à-vis du centre métallique. Le mode V est un cas particulier de système chélatant dans lequel les deux atomes donneurs sont des atomes de carbone ylure et appartiennent au même ylure (diylure). Enfin les modes VI et VII correspondent à des systèmes métalliques plus complexes, également chélatants impliquant plusieurs atomes de carbone de type ylure, il s'agit notamment de complexes de bis-ylures et de tris-ylures.



⁵³ P. A. Arnup, M. C. Baird, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1969**, 5, 65.

⁵⁴ H. Schmidbaur, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1983**, 22, 907.

⁵⁵ R. Zurawinski, C. Lepetit, Y. Canac, L. Vendier, M. Mikolajczyk, R. Chauvin, *Tetrahedron : Asymmetry*, **2010**, 21, 1777.

⁵⁶ R. Zurawinski, C. Lepetit, Y. Canac, M. Mikolajczyk, R. Chauvin, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 2147.

Schéma 30. Différents modes reconnus I-VII de coordination des ylures.

Dans la partie suivante, seuls quelques exemples de complexes d'ylures en série monodente et bidente seront décrits. Ce choix arbitraire est cependant assez représentatif de la chimie de coordination des ylures.

a) Complexes d'ylures monodentes.

Les complexes d'ylures sont préparés généralement par réaction de l'ylure libre avec un métal de transition possédant soit un site de coordination vacant ou soit un ligand labile.

Les premiers exemples décrits dans la bibliographie concernent la complexation d'ylures avec des métaux du groupe X [Pd(II) et Pt(II)]. Ainsi Tanaka *et coll.* ont rapporté la synthèse de complexes d'ylures de sulfonium stabilisés à partir de divers précurseurs métalliques (Schéma 31).⁵⁷

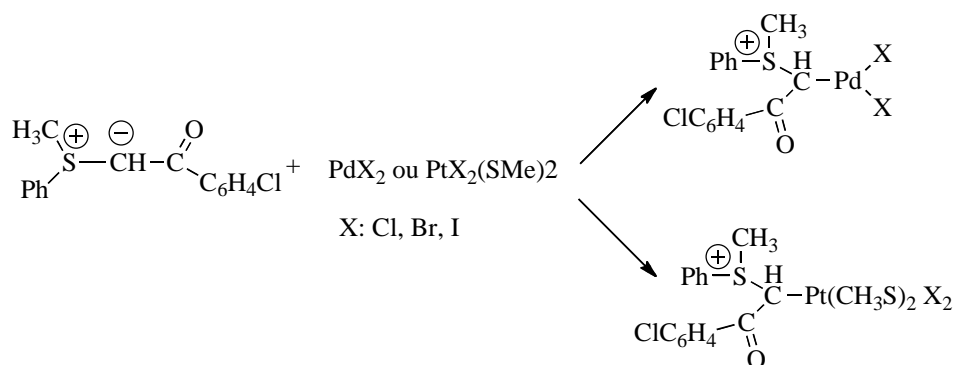


Schéma 31. Complexes d'ylures de sulfonium stabilisés monodentes en série Pd et Pt.

Peu de temps après, G. Gaudiano *et coll.* ont décrit la synthèse de deux complexes de Pd(II) à ligand ylure de sulfonium ; un complexe dinucléaire possédant des liaisons (μ) entre les atomes de palladium et les atomes d'iode pontants **XVII**, et un complexe de géométrie *trans* **XVIII** caractérisé par diffraction des rayons X (Schéma 32).⁵⁸

⁵⁷ H. Koezuka, G. -E. Matsubaayashi, T. Tanaka, *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 443.

⁵⁸ P. Bravo, G. Fronza, C. Ticozzi, G. Gaudiano, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 74, 143

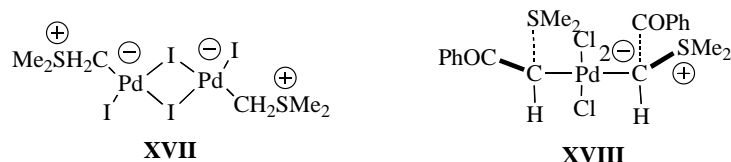


Schéma 32. Structures exactes des complexes de Pd(II) à ligand ylure de sulfonium non stabilisé **XVII** et stabilisé **XVIII**.

En 1975, J. L. Burmeister *et coll.* ont également synthétisé de nombreux complexes de Pd(II), Pt(II) et Hg(II) avec des ligands de ylures de phosphonium, sulfonium, arsenium et pyridinium.^{59, 60}

b) Complexes d'ylures bidentes.

- à extrémité C,P.

Des complexes mixtes P,C chélatants de type phosphine-ylure de phosphonium avec un pont *ortho* phénylène ont été synthétisés dans notre équipe. Ces complexes d'ylures possèdent un atome de carbone ylure asymétrique à proximité du métal. Des tests en catalyse asymétrique notamment dans la réaction d'hydrosilylation en série rhodium ont conduit cependant à des excès énantiomériques faibles (Schéma 33).⁶¹

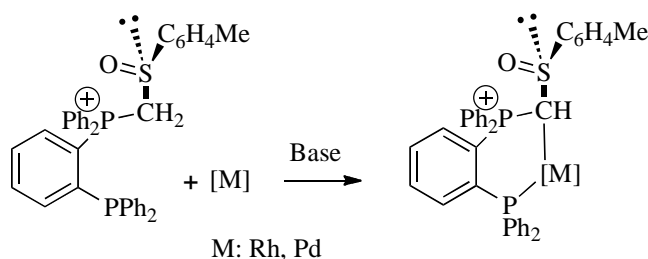


Schéma 33. Synthèse de complexes chélatants de phosphine-ylure de phosphonium.

L'équipe de T. Ohta et notre équipe ont publié simultanément des complexes de phosphine-ylure de phosphonium chiraux possédant un squelette binaphthyl en série

⁵⁹ E. T. Jr. Welski, J. L. Silver, M. D. Jansson, J. L. Burmeister, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 102, 365.

⁶⁰ H. Nishiyama, K. Itoh, Y. Ishii, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 87, 129.

⁶¹ a) R. Zurawinski, B. Donnadiou, M. Mikolajczyk, R. Chauvin, *Organometallics*, **2003**, 22, 4810 ; b) R. Zurawinski, B. Donnadiou, M. Mikolajczyk, R. Chauvin, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 380.

palladium. Dans la réaction de Tsuji-Trost, ils ont ainsi conduit à des excès énantiomériques allant jusqu'à 90% (Schéma 34).⁶²

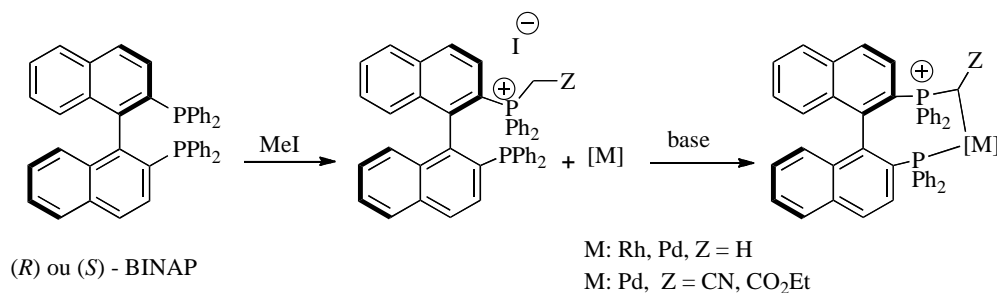


Schéma 34. Synthèse de complexes de phosphine-ylure de phosphonium atropochiraux.

- à extrémité C,C.

Un complexe bidentate C,C de type C,C de type carbène-ylure de phosphonium **XX** a été synthétisé récemment dans le groupe de G. Bertrand en série palladium et rhodium à partir d'un sel de phosphonium et deux équivalents de base (Schéma 35).⁶³

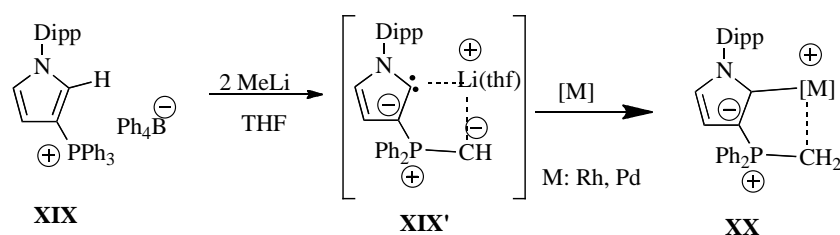


Schéma 35. Synthèse d'un complexe de carbène-ylure de phosphonium **XX**.

Lin *et coll.* ont rapporté la synthèse de complexes de palladium possédant un ligand anionique de type diylure de sulfonium. Ils sont préparés en milieu aqueux par réaction d'un sel de sulfonium [Me₃SO]⁺X⁻ et d'un précurseur métallique et en présence de NaOH. Cette méthode a été appliquée sur une large gamme de groupements fonctionnels et avec divers fragments métalliques (Schéma 36).⁶⁴

⁶² a) L. Viau, C. Lepetit, G. Commengs, R. Chauvin, *Organometallics*, **2001**, 20, 808 ; b) C. Canal, C. Lepetit, M. Soleihavoup, R. Chauvin *Afinidad*, **2004**, 61, 298 ; c) T. Ohta, H. Sasayama, O. Nakajima, N. Kurahashi, T. Fujii, I. Furukawa, *Tetrahedron : Asymmetry*, **2003**, 14, 537.

⁶³ M. Asay, B. Donnadieu, A. Baceiredo, M. Soleihavoup, G. Bertrand, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 3949.

⁶⁴ a) I. J. B. Lin, H. Y. C. Lai, S. C. Wu, L. Hwan, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 306, C24 ; b) I. J. B. Lin, L. Hwan, H. C. Shy, M. C. Chen, Y. Wang, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 315, 135 ; c) M. C. Chen, S. M. Seng, I. J. B. Lin, B. H. H. Meng, C. H. Liu, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 327, 275.

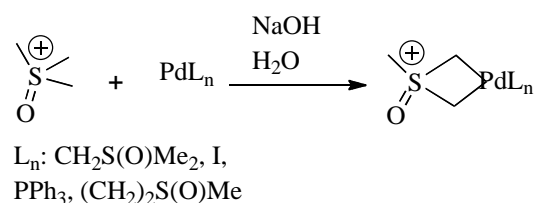


Schéma 36. Préparation de complexes de diylure de sulfonium.

Des complexes de diylure de phosphonium en série Co(III) et Ni(II) ont été préparés par la réaction d'un diylure libre (ligand anionique) avec le précurseur métallique correspondant (Schéma 37).⁶⁵

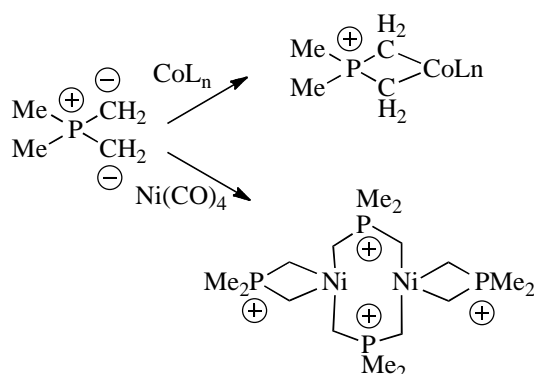
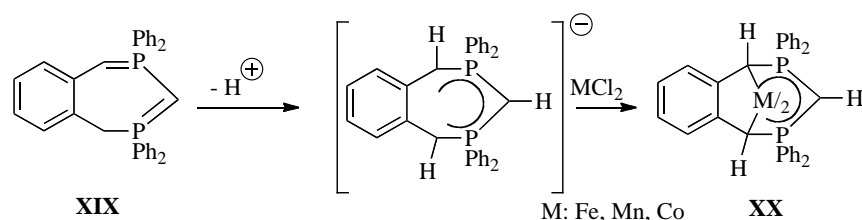


Schéma 37. Préparation de complexes de diylure de phosphonium en série cobalt et nickel.

Des exemples très originaux ont été décrits par Schmidbaur : il s'agit de complexes cycliques **XX** de Mn(II), Fe(II), et Co(II) possédant formellement un ligand anionique de type tris-ylide (Schéma 38).⁶⁶



⁶⁵ D. J. Brauer, C. Krüger, P. J. Roberts, Y. –H. Tsay, *Chem. Ber.* **1974**, 107, 3706.

⁶⁶ H. Schmidbaur, T. Costa, B. Milewski-Marhla, F. H. Köhler, Y. –H. Tsay, C. Krüger, J. Abart, F. E. Wagner, *Organometallics*, **1982**, 1, 1266.

Schéma 38. Synthèse de complexes de tris-ylide de phosphonium.

A. Spannenberg *et coll.* ont également synthétisé un complexe de Pd(II) de bis-ylure stabilisé en version cyclique, avec formation après coordination de deux centres stéréogènes et d'un centre métallique de type palladate (Schéma 39).⁶⁷

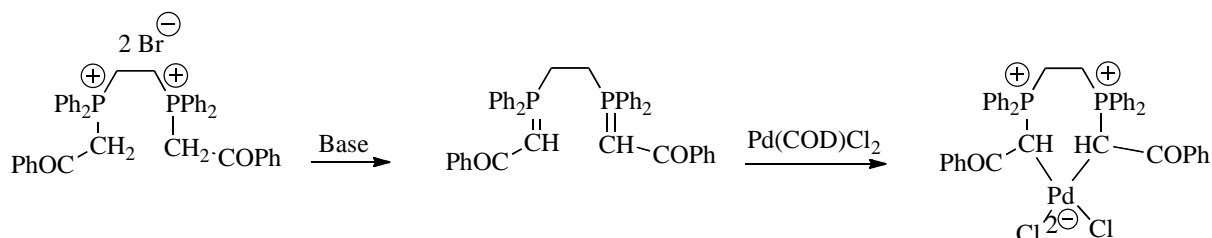


Schéma 39. Synthèse d'un complexe de palladium cyclique de bis-ylure de phosphonium.

Enfin, un autre exemple de complexe de bis-ylure cyclique isolé sous la forme de deux régioisomères a été décrit par R. Navarro *et coll.* (Schéma 40).⁶⁸

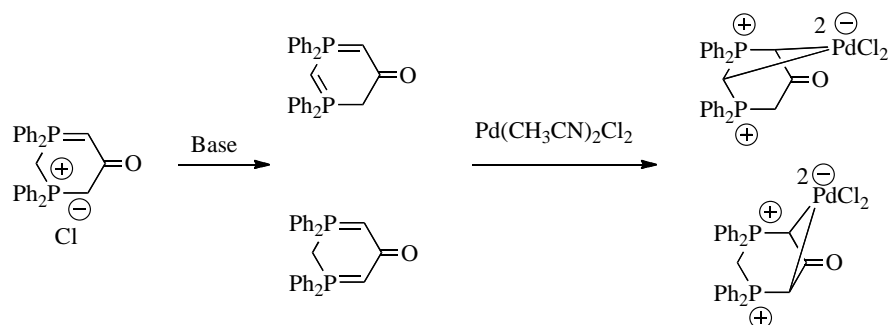


Schéma 40. Synthèse de complexes cycliques régioisomères de bis-ylure stabilisé.

⁶⁷ A. Spannenberg, W. Baumann, U. Rosenthal, *Organometallics*, **2000**, 19, 3991.

⁶⁸ L. R. Falvello, M. E. Margalejo, R. Navarro, E. P. Urribeitia, *Inorganica. Chimica Acta*. **2003**, 347, 75.

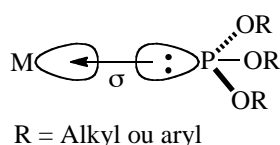
II. Ligands pauvres en électrons.

II.1. Généralités.

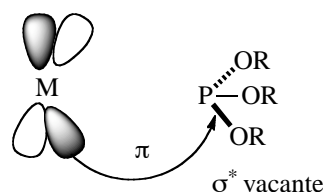
Les alkylphosphines et les NHC ont été très utilisés comme ligands riches en électrons pour des applications en catalyse.¹ A l'opposé, relativement peu d'études ont été consacrées à l'utilisation de ligands pauvres (faiblement donneurs).² Les phosphites, les arylphosphines fluorées, et les amidiniophosphines (phosphines cationiques « à charge conjuguée ») rentrent dans cette catégorie des ligands pauvres en électrons.

II.2. Les phosphites.

Du fait de la présence de substituants alkoxy ou aryloxy (-OR) directement liés à l'atome de phosphore, les phosphites sont des ligands phosphorés pauvres en électrons faiblement σ -donneurs et fortement π -accepteurs (Schéma 41).³



Phosphite: faiblement σ donneur



Phosphite: fortement π accepteur

Schéma 41. Représentation schématique du caractère faiblement σ - donneur et fortement π -accepteur des ligands phosphites.

Le premier exemple d'application catalytique avec des complexes de rhodium contenant des ligands phosphites a été rapporté par Pruet et Smith dans la réaction

¹ a) S. Wurtz, F. Glorius, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1523 ; b) N. Marrion, S. Diez-Gonzalez, S. P. Nolan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2988 ; c) D. Pugh, A. A. Danopoulos, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 610 ; d) S. P. Nolan, *N-Heterocyclic Carbenes in synthesis*, Wiley-VCH : Weinheim, Germany 2006 ; e) N. Kuhn, A. Al-Sheikh, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 829 ; f) E. Peris, R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2239 ; g) C. M. Crudden, D. P. Allen, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2247 ; h) V. César, S. Bellemin-Laponnaz, L. H. Gade, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 619. ; i) D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39.

² a) V. Farina, B. Krishnan, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9585. ; b) N. G. Andersen, R. McDonald, B. A. Keay, *Tetrahedron Asymmetry* **2001**, *12*, 263 ; c) M. P. Magee, W. Luo, W. H. Hersh, *Organometallics* **2002**, *21*, 362 ; d) R. A. Baber, M. L. Clarke, K. M. Heslop, A. C. Marr, A. G. Orpen, P. G. Pringle, A. Ward, D. E. Zambrano-Williams, *Dalton Trans.* **2005**, 1079.

³ A. Suarez, M. A. Méndez-rojas, A. Pizzano, *Organometallics*, **2002**, *21*, 4611.

d'hydroformylation de l'oct-1-ène conduisant majoritairement au produit linéaire avec de bons rendements (Schéma 41).⁴

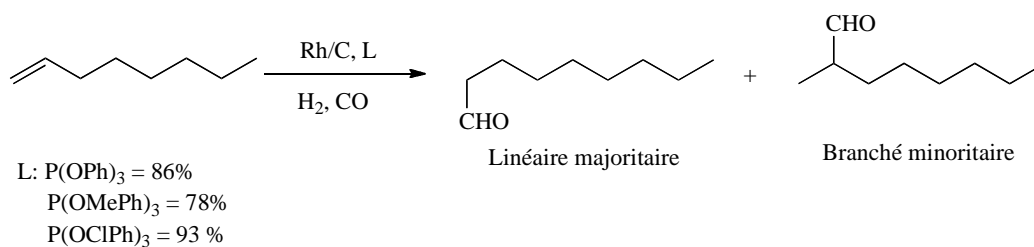


Schéma 41. Premiers exemples de réaction d'hydroformylation utilisant des ligands phosphites.

Ensuite van Leeuwen et Roobek ont utilisé des phosphites plus volumineux $[\text{P(OPh-}o\text{-R)}_3]$ avec $\text{R} = \text{iPr, tBu...}]$ afin d'accroître la régiosélectivité dans les réactions d'hydroformylation d'alcènes.⁵ D'autres ligands phosphites bidentes ont été ensuite développés pour l'hydroformylation du propène, conduisant à des taux de conversion et des sélectivités très élevés. Plusieurs brevets ont été ainsi déposés concernant la synthèse de ligands phosphites et leurs applications industrielles en catalyse.

Des systèmes bidentes mixtes de type phosphine-phosphite possédant deux extrémités distinctes en terme de pouvoir donneur ont été également développées pour la catalyse homogène. Par exemple, H. Takaya *et coll.* ont synthétisé un ligand atropochiral à squelette binaphthyl nommé BINAPHOS **XXI**. Ce ligand chiral s'est avéré très actif et très stéréosélectif en catalyse d'hydroformylation d'alcènes, permettant d'obtenir d'excellents excès énantiomorphes en aldéhydes branchés (Schéma 42).⁶

⁴ R. L. Pruett, J. A. Smith, *J. Org. Chem.* **1969**, 34, 327.

⁵ P.W. N. M. van Leeuwen, F. C. Roobek, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 258, 343.

⁶ N. Sakai, S. Mano, K. Nozaki, H. Takaya, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7033.

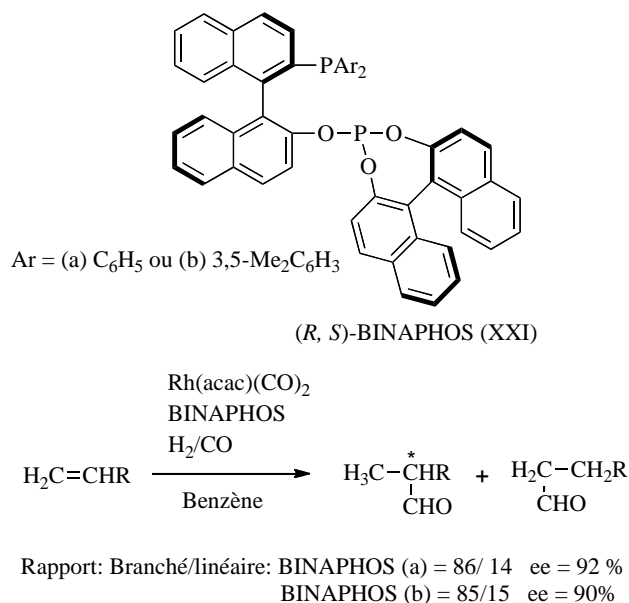


Schéma 42. Réaction d'hydroformylation d'alcènes utilisant le ligand atropochiral BINAPHOS.

Des ligands chélatants de type phosphine-phosphite ou phosphine-phosphinite ont été préparés à partir du BINOL énantiomériquement pur et se sont avérés très actifs pour l'hydrogénation asymétrique des alcènes menant à des excès énantiomériques de l'ordre de 99 % (Schéma 43).⁷

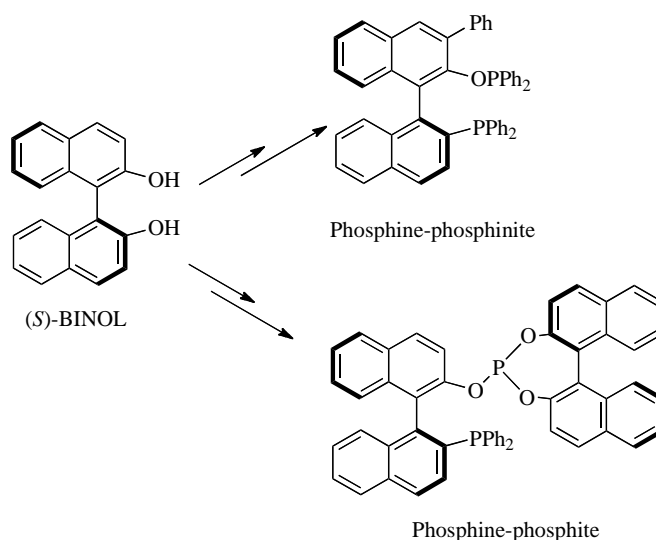


Schéma 43. Synthèse de ligands de type phosphine-phosphite et de phosphine-phosphinite à partir du (*S*)-BINOL.

⁷ Y. Yan, Y. Chi, X. Zhang, *Tetrahedron : Asymmetry* **2004**, 15, 2173.

A. Pizzano *et coll.* ont également développé d'autres variantes de ligands phosphine-phosphite chiraux avec différents espaceurs entre les deux groupements donneurs pour des applications en catalyse (Schéma 44).⁸

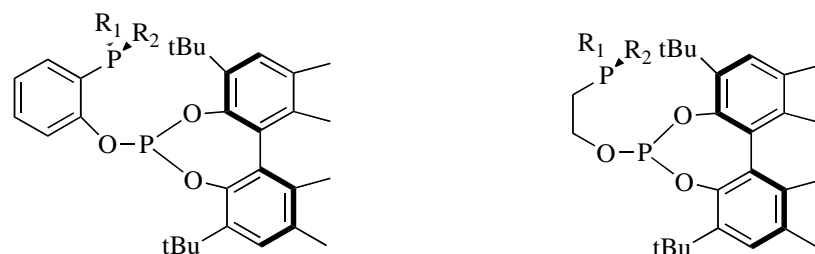


Schéma 44. Variantes de ligands chiraux mixtes de type phosphine-phosphite développées pour des applications en catalyse.

Notons que les quelques exemples de phosphites décrits ici, ne donnent qu'un bref aperçu de la diversité structurale et des applications catalytiques de ce type de ligands phosphorés pauvres en électrons.

II.3. Les (fluoroaryl)phosphines.

Les (fluoroaryl)phosphines peuvent être considérées comme des ligands pauvres en électrons à cause de l'important effet σ - attracteur ($-I$) des atomes de fluor très électronégatifs liés au noyau aromatique.

Après le compte-rendu en 1960 par W. J. Pummer *et coll.* de la synthèse de la tris(pentafluorophényl)phosphine $(C_6F_5)_3P$,⁹ différents ligands fluorés ont été synthétisés et utilisés en catalyse.¹⁰ Des réactions d'hydroformylation d'alcènes ont été ainsi testées avec les ligands fluorés **XXII** et **XXIII** conduisant à de bons résultats (Schéma 45).¹¹

⁸ a) A. Suarez, A. Pizzano, *Tetrahedron : Asymmetry* **2001**, 12, 2501 ; b) S. Vargas, M. Rubio, A. Suarez, D. del Rio, E. Alvarez, A. Pizzano, *Organometallics*, 2006, 25, 961 ; c) I. Arribas, S. Vergas, M. Rubio, A. Suarez, C. Domene, E. Alvarez, A. Pizzano, *Organometallics*, **2010**, 29, 5791.

⁹ L. A. Wall, R. E. Donadio, W. J. Pummer, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 4846.

¹⁰ C. L. Pollock, G. C. Saunders, E. C. M. Sarah Smyth, V. I. Sorokin, *J. Fluor. Chem.* **2008**, 129, 142.

¹¹ a) L. A. van der Veen, M. D. K. Boele, F. R. Bregman, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, K. Goubitz, J. Fraanje, H. Schenk, C. Bo, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11616 ; b) H. Klein, R. Jackstell, K. -D. Wiese, C. Borgmann, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3408.

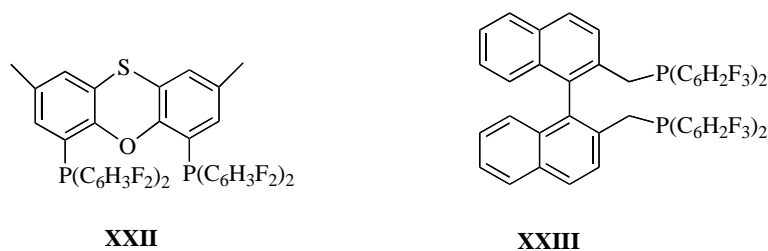


Schéma 45. Ligands fluorés **XXII** et **XXIII** utilisés en hydroformylation d'alcènes.

Les (fluoroaryl)phosphines ont été également utilisées dans d'autres processus catalytiques comme des réactions d'hydrocyanation,¹² de carbonylation,¹³ de polymérisation des alcènes,¹⁴ d'oxydation de type Baeyer-Villiger¹⁵ ou encore d'hydrogénation.¹⁶

II.4. Les phosphines cationiques (amidiniophosphines).

Les phosphines cationiques ont déjà été beaucoup étudiées, et notamment en catalyse. Cependant, à l'exception de quelques rares exemples, la charge cationique reste toujours isolée de l'atome responsable de la coordination, évitant ainsi toute perturbation sur le centre métallique. La proximité de cette charge au sens de « conjugaison » avec l'atome de phosphore devrait influencer la nature du transfert électronique du ligand vers le centre métallique et donc modifier les propriétés catalytiques du complexe correspondant. Par ailleurs, la proximité de la charge cationique plonge le métal dans un champ électrostatique pouvant fortement influencer l'approche et la réactivité de substrats lors d'étapes catalytiques. Cet environnement électrostatique est à comparer aux effets de charges gouvernant de façon déterminante les transformations se produisant dans les poches enzymatiques.

Compte tenu de cela, les amidiniophosphines devraient donc correspondre à des ligands pauvres, faiblement électro-donneurs et donc compléter cette catégorie de ligands comprenant les phosphites et les aryl(fluoro)phosphines décrites précédemment.

¹² D. P. Fairlie, B. Bosnich, *Organometallics*, **1988**, 7, 936.

¹³ M. J. Howard, M. D. Jones, M. S. Roberts, S. A. Taylor, *Catal. Today*, **1993**, 18, 325.

¹⁴ R. Wursche, T. Debaerdemaeker, M. Klinga, B. Rieger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 9, 2063.

¹⁵ R. A. Michelin, E. Pizzo, A. Scarso, P. Sgarbossa, G. Strukul, A. Tassan, *Organometallics*, **2005**, 24, 1012.

¹⁶ K. Junge, B. Hagemann, S. Enthaler, A. Spannenberg, M. Michalik, G. Oehme, A. Monsees, T. Riermeier, M. Beller, *Tetrahedron : Asymmetry* **2004**, 15, 2621.

Les premières amidiniophosphines libres et complexées ont été décrites simultanément par Komarov¹⁷ et Kuhn.¹⁸ Komarov a décrit un exemple de complexe d'amidiniophosphine par méthylation de l'atome d'azote sp^2 du noyau imidazole après avoir préalablement protégé l'atome de phosphore par un complexe de tungstène pentacarbonyle (Schéma 46).

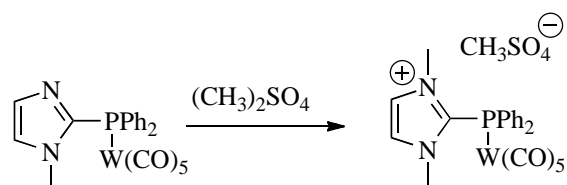


Schéma 46. Synthèse d'un complexe d'amidiniophosphine après protection préalable de l'atome de phosphore.

De façon différente, Kuhn les a synthétisées à l'état libre par action d'un NHC sur la chlorodiphénylphosphine (PPh_2Cl). Il a ensuite brièvement reporté leur chimie de coordination en série palladium(II) et platine(II) (Schéma 47).

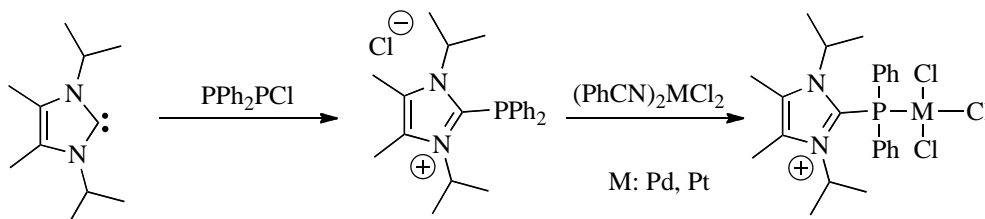


Schéma 47. Complexes de palladium et de platine d'un ligand amidiniophosphine libre.

Suite à ces résultats préliminaires, tout récemment Andrieu et coll en parallèle de nos travaux (voir chapitre III) ont développé la synthèse et la chimie de coordination de ces ligands phosphorés cationiques.¹⁹ Dans ce cas précis, les amidiniophosphines ont été obtenues par addition de chlorodiphénylphosphine sur un précurseur neutre de carbènes plus précisément un adduit NHC- CO_2 .

¹⁷ I. V. Komarov, M. Y. Mornilov, A. A. Tolmachev, A. A. Yurchenko, E. B. Rusanov, A. N. Chernega, *Tetrahedron*, **1995**, 51, 11271.

¹⁸ a) N. Kuhn, J. Fahl, D. Bläser, R. Boese, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 729 ; b) N. Kuhn, M. Göhner, G. Henkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1415

¹⁹ a) J. Andrieu, M. Azouri, P. Richard, *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, 11, 1401 ; b) M. Azouri, J. Andrieu, M. Picquet, H. Cattey, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 1236.

Ensuite la synthèse de complexes de rhodium carbonyle a permis d'évaluer par spectroscopie infrarouge leur caractère donneur. La valeur mesurée ($\nu_{\text{CO}} = 2003 \text{ cm}^{-1}$) est proche de celle obtenue avec la triméthoxyphosphite ($\nu_{\text{CO}} = 2011 \text{ cm}^{-1}$)²⁰ mais supérieure à celle de la triphénylphosphine ($\nu_{\text{CO}} = 1965 \text{ cm}^{-1}$).²¹ Les amidiniophosphines sont donc sensiblement comparables aux phosphites en terme de pouvoir donneur (Schéma 48).

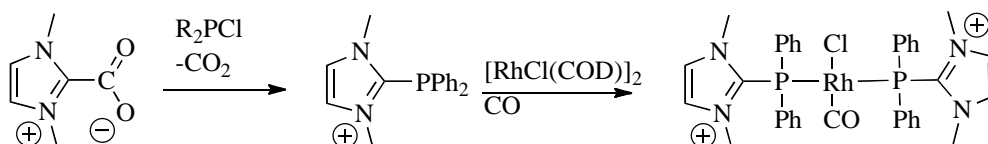


Schéma 48. Complexe de rhodium carbonyle à ligand amidiniophosphine obtenu à partir de son précurseur neutre NHC-CO₂.

Ces amidiniophosphines ont été ensuite testées en catalyse²² dans la réaction de type Sonogashira entre un halogénure d'aryle et un dérivé acétylénique en présence de 0,5 % mol. de [Pd(allyl)Cl]₂, de 3 % mol. de ligand et dans un liquide ionique comme solvant, donnant ainsi des rendements variables entre 26 et 90 % en fonction des recyclages (Schéma 49).

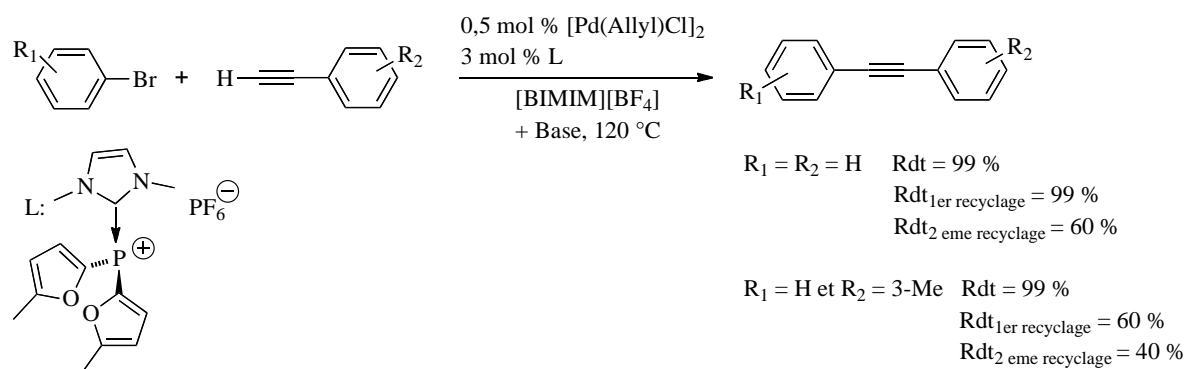


Schéma 49. Catalyse de type Sonogashira catalysée avec un ligand amidiniophosphine.

²⁰ M. L. Wu, M. J. Desmond, R. S. Drago, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 679.

²¹ K. R. Dunbar, S. C. Haefner, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 3676.

²² S. Saleh, E. Fayed, M. Azouri, J. -C. Hierso, J. Andrieu, M. Picquet, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, 351, 1621.

Un autre exemple de catalyse utilisant un complexe de platine(II) à ligand amidiniophosphine concerne l'hydrogénation du 1,2-chloronitrobenzène et a conduit à de bons résultats (Schéma 50).

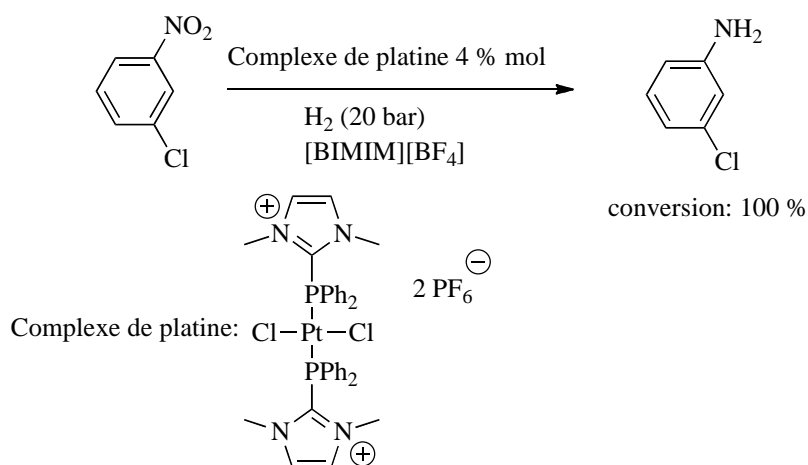


Schéma 50. Hydrogénation du 1,2-chloronitrobenzène catalysée par un complexe de platine comportant un ligand amidiniophosphine.

III. Quantification de l'effet donneur des ligands.

De façon générale, les ligands ont un effet important sur la structure et la réactivité des complexes organométalliques dans lesquels ils sont engagés. Par exemple, Reppe *et coll.* ont observé que la réaction de formation d'esters acryliques à partir de dérivés acétyléniques et de l'acide cyanhydrique était plus efficace avec un complexe de phosphine (PPh₃)₂NiBr₂ qu'avec le complexe NiBr₂ lui-même.²³

La découverte du catalyseur de Wilkinson [RhCl(PPh₃)₃] utilisé dans la réaction d'hydrogénation constitue un exemple frappant de l'apport des phosphines en tant que ligands de métaux de transition.²⁴ Compte tenu de cela, une multitude de ligands phosphorés a été synthétisée afin d'adapter au mieux les caractéristiques stériques et électroniques pour des applications en catalyse. Dans le domaine industriel, par exemple la société Shell a ainsi

²³ W. Rappe, W. J. Schweckendiek, *Annalen* **1948**, 104, 560.

²⁴ J. F. Young, J. A. Osborn, F. A. Jardine, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1965**, 131.

utilisé des complexes de cobalt à ligand trialkylphosphine pour l'hydroformylation des alcènes²⁵ et la société DuPont pour des réactions d'hydrocyanation.²⁶

En 1967, Strohmeier s'est intéressé le premier aux effets électroniques des ligands engagés dans des complexes de métaux carbonyles, notamment par la mesure des fréquences d'élongation IR des ligands carbonyles.²⁷

Ensuite Tolman a introduit une approche plus systématique pour décrire les effets stériques et électroniques des ligands phosphines. Il a défini un angle conique θ qui correspond à l'encombrement stérique apporté par la phosphine sur le métal (Figure 1).²⁸

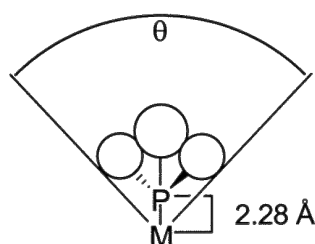


Figure 1. Angle conique θ défini par Tolman pour mesurer l'encombrement stérique apporté par les phosphines sur le métal M.

Le paramètre électronique χ est basé sur la différence des fréquences IR mesurées du complexe $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}$ par rapport au complexe de référence $\text{Ni}(\text{CO})_3(t\text{-Bu}_3\text{P})$ (Tableau 2).²⁸ D'autres études ont été également réalisées dans le cas de systèmes identifiés.²⁹

Tableau 2. Quelques exemples d'angles coniques et de fréquences IR ν_{CO} de ligands phosphorés.

Phosphine	Angle conique	IR : ν_{CO}
-----------	---------------	------------------------

²⁵ a) L. H. Slaugh, R. D. Mullineaux, U. S. Pat. 3, 239, 569 et 3, 239, 570, 1966 ; b) L. H. Slaugh, R. D. Mullineaux, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 13, 469.

²⁶ W. C. Drinkard, R. V. Lindsey, U. S. Pat. 3, 655, 723, 1970.

²⁷ W. Strohmeier, F. Müller, *Chem. Ber.* **1967**, 100, 2812.

²⁸ C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313.

²⁹ a) C. P. Casey, G. T. Whiteker, *Isr. J. Chem.* **1990**, 30, 299 ; b) P. W. N. M. van Leeuwen, P. C. J. Kamer, J. N. H. Reek, P. Dierkes, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 2741. ; c) P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, J. N. H. Reek, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 895.

PH ₃	87	2083,2
PF ₃	104	2110,8
(MeO) ₃ P	107	2079,5
Me ₃ P	118	2064,1
Pcl ₃	124	2097,0
Ph ₂ PH	128	2073,3
Et ₃ P	132	2061,7
PMePh ₂	136	2067,0
PPh ₃	145	2068,3
<i>i</i> -Pr ₃ P	160	2059,2
Cy ₃ P	170	2056,4
<i>t</i> -Bu ₃ P	182	2056,1

Après les études réalisées par Tolman sur l'effet stérique et électronique des phosphines, il a été démontré que les complexes de nickel carbonyle LNi(CO)₃ (avec L : ligand donneur à 2 électrons) permettaient *via* la mesure des fréquences d'élongations ν_{CO} en spectroscopie IR de mesurer précisément l'effet électronique TEP (Tolman's electronic parameter) du ligand (L) mis en jeu.²⁸

Ensuite plusieurs études similaires ont été reportées avec des ligands carbonés et plus précisément avec les carbènes (ligand donneur à 2 électrons également). Notons que les complexes d'iridium ou de rhodium carbonyle sont généralement préférés aux complexes de nickel pour des raisons de toxicité.³⁰

³⁰ a) A. R. Chianese, X. Li, M. C. Janzen, J.W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics*, **2003**, 22, 1663 ; b) A. R. Chianese, A. Kovacevic, B. M. Zeglis, J.W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics*, **2004**, 23, 2468 ; c) R. Dorta, E. D. Stevens, N. M. Scott, C. Costabile, L. Cavallo, C. D. Hoff, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 2485 ; d) A. Füstner, M. Alcarazo, H. Krause, C. W. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 12676 ; e) L. Benhamou, N. Vujkovic, V. César, H. Gornizka, N. Lugan, G. Lavigne, *Organometallics*, **2010**, 29, 2616.

Nolan *et coll.*³¹ ont mis en évidence une corrélation entre les fréquences ν_{CO} mesurées dans les complexes d'iridium avec celle des complexes de nickel (TEP) (équation 1) : $\text{TEP (cm}^{-1}\text{)} = 0,8475\nu_{\text{CO}}^{\text{av/Ir}} [\text{cm}^{-1}] + 336,2 [\text{cm}^{-1}]$ (équation 1). D'autres corrélations entre les fréquences d'élongations ν_{CO} mesurées dans des complexes de rhodium et d'iridium ont été également déterminées (équation 2, 3 et 4)³² :

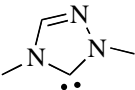
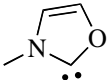
- de Rh à Ir : $\nu_{\text{CO}} (\text{cm}^{-1}) = 0,9441\nu_{\text{CO}}^{\text{av/Rh}} [\text{cm}^{-1}] + 98,9 [\text{cm}^{-1}]$ (équation 2)

- de Ir à Rh : $\nu_{\text{CO}} (\text{cm}^{-1}) = 1,0356\nu_{\text{CO}}^{\text{av/Ir}} [\text{cm}^{-1}] - 56,9 [\text{cm}^{-1}]$ (équation 3)

- de Rh à Ni : $\text{TEP (cm}^{-1}\text{)} = 1,0356\nu_{\text{CO}}^{\text{av/Rh}} [\text{cm}^{-1}] - 56,9 [\text{cm}^{-1}]$ (équation 4)

Le tableau suivant indique la valeur moyenne des fréquences d'élongation ν_{CO} de quelques ligands carbéniques (Tableau 2).³³

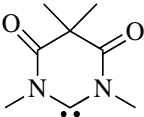
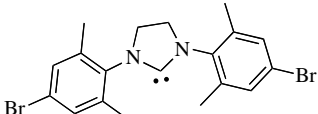
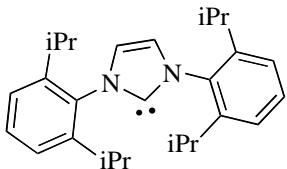
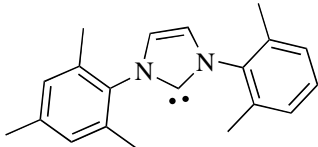
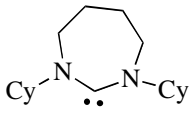
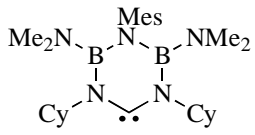
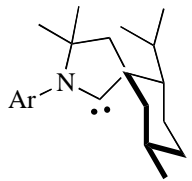
Tableau 2. Quelques valeurs de $\nu_{\text{CO moy}}$ de ligands carbéniques.

Ligands	$\nu_{\text{CO moy}} (\text{cm}^{-1})$
	2065,3
	2061,5

³¹ R. A. Kelly III, H. Clavier, S. Giudice, N. M. Scott, E. D. Stevens, J. Bordner, I. Samardjiev, C. D. Hoff, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2008**, 27, 202.

³² S. Wolf, H. Plenio, *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 1487.

³³ T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 6940.

	2058,7
	2054,5
	2052,3
	2051,5
	2044,3
	2043,4
	2041,2

Il est important de préciser bien évidemment que plus la moyenne des fréquences d'élongation ν_{CO} est faible et plus le ligand correspondant sera considéré comme donneur.

D'autres méthodes ont été également utilisées pour mesurer l'effet donneur des ligands, il s'agit notamment de méthodes électrochimiques (mesure des potentiels d'oxydo-réduction).³⁴

³⁴ a) V. Sashuk, L. H. Peeck, H. Plenio, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 3983 ; b) S. Leuhäuser, V. Schmidts, C. M. Thiele, H. Plenio, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5465 ; c) L. Mercs, G. Labat, A. Neels, A. Ehlers, M. Albrecht, *Organometallics*, **2006**, *25*, 5648.

Une autre approche pour quantifier l'effet donneur des ligands utilise la RMN ^{13}C .³⁵ Elle consiste à synthétiser un complexe mixte de bis-NHC ou de NHC-phosphine à partir du complexe dimère de PdBr_2 **XXIV** (Schéma 51). Le déplacement chimique de l'atome de carbone de type carbénique dans le complexe obtenu donne ensuite une information sur l'effet donneur du ligand correspondant ; en effet plus le déplacement chimique est déblindé et plus le ligand est considéré comme donneur.

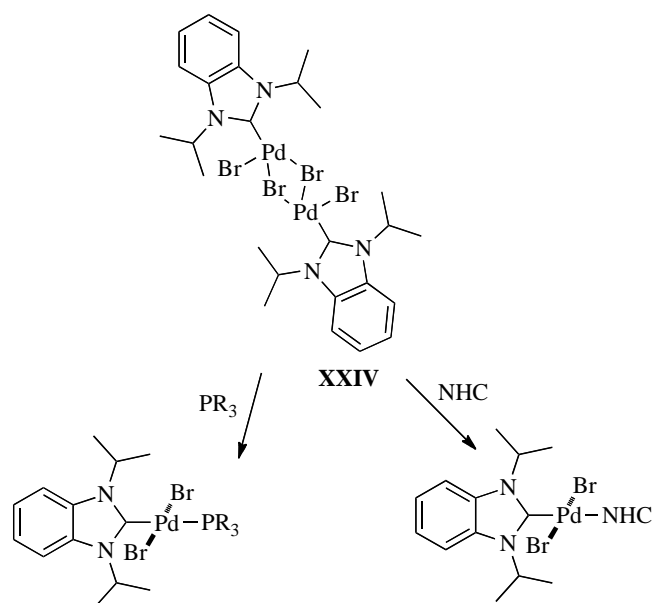


Schéma 51. Synthèse de complexes mixtes bis-NHC ou NHC-phosphine afin d'évaluer le caractère donneur des ligands engagés par RMN ^{13}C .

L'effet donneur de ligands phosphorés (phosphines ou phosphites) peut être également évalué par RMN et plus particulièrement par RMN ^{31}P . Plus précisément, la mesure de la constante de couplage J_{PSe} entre l'atome de phosphore et l'atome de sélénium après oxydation préalable du ligand phosphoré par addition de sélénium(0) permet de mesurer les propriétés électroniques des ligands correspondants. En effet, plus la constante de couplage J_{PSe} sera grande et moins le ligand phosphoré sera considéré comme donneur.³⁶

³⁵ H. V. Huyh, Y. Han, R. Jothibas, J. A. Yang, *Organometallics* **2009**, 28, 5395.

³⁶ D. W. Allen, B. F. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 51.

CHAPITRE II

Diaminocarbène - ylure de phosphonium

Ligands *C,C*- chélatants et dédoublément de leur complexe de palladium(II)

CHAPITRE 2

Diaminocarbène - ylure de phosphonium

Ligands *C,C*- chélatants et dédoublement de leur complexe de palladium(II)

Introduction.

Dans ce chapitre, nous introduisons la synthèse du premier complexe organométallique possédant un ligand *C,C*- de nature diaminocarbène-ylure de phosphonium, ainsi que la comparaison de l'effet donneur entre les ylures de phosphoniums et les diaminocarbènes (NHCs). Ensuite nous détaillerons la synthèse d'un ligand atropochiral de type diaminocarbène-ylure de phosphonium à squelette naphthyl-benzimidazole en série racémique, ainsi que son dédoublement optique *via* un complexe de palladium(II) chiral énantio pur.

I. Complexes à ligand NHC-ylure de phosphonium.

I.1. Dication imidazolium-phosphonium précurseur de ligand NHC-ylure de phosphonium.

Le ligand imidazolium-phosphonium **V** est obtenu à partir du 1-phényl-imidazole **I**.¹ Le 1-phényl-imidazole **I** est commercial, mais peut cependant être préparé par une réaction de couplage (réaction de type Ullmann) entre un bromo- ou iodo-benzène et le 1H-imidazole en présence de cuivre.² Ce motif a été choisi afin d'accéder à un ligand rigide, en effet le pont

¹ Y. Canac, C. Duhayon, R. Chauvin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 6313.

² F. Monnier, M. Taillefer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 6954.

ortho-phénylène se retrouve dans de nombreux complexes,^{3,4} et permet également d'éviter toute déprotonation indésirable.

La monophosphine **III** a été préparée *via* une double déprotonation du 1-phénylimidazole **I** avec une base forte telle que le *n*-BuLi dans le diéther. L'intermédiaire de cette réaction correspond au dianion **II** qui n'a pas été isolé. La monophosphinylation a lieu ensuite par attaque nucléophile à basse température de l'anion le plus réactif porté par le noyau phényle (Schéma 1).

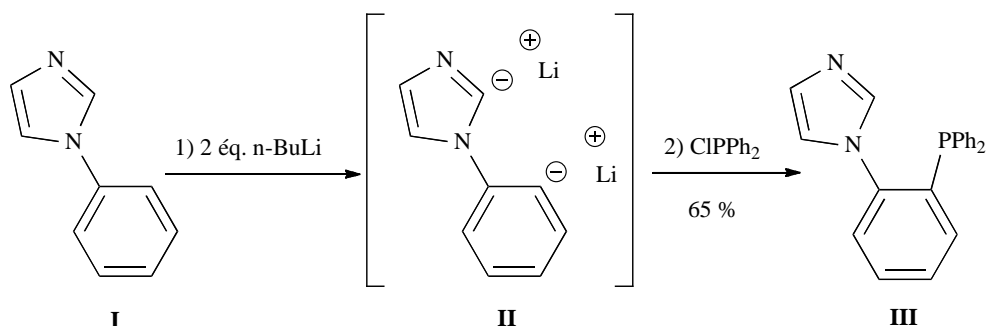


Schéma 1. Synthèse de la monophosphine **III**.

La monophosphine **III** a été obtenue après purification avec un rendement de 65 %. La RMN ³¹P indique la présence d'un seul signal à -16,8 ppm, dans la gamme caractéristique des triarylphosphines. L'addition d'un seul équivalent de MeOTf sur la monophosphine **III** permet d'alkyler sélectivement l'atome d'azote *sp*² du noyau imidazole conduisant au monocation correspondant **IV**. Avec deux équivalents de MeOTf, le dication (iminium-phosphonium) **V** a été isolé avec un rendement de 95 % (Schéma 2). La RMN ³¹P du dication **V** indique la présence d'un singulet à + 21,7 ppm caractéristique d'un phosphonium. La structure du dication **V** a été déterminée par diffraction des rayons X (Figure 1).

³ R. J. Rubio, G. T. S. Andavan, E. B. Beauer, T. K. Hollis, J. Cho, F. S. Tham, B. Donnadieu, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 3857.

⁴ a) C. Canal, C. Lepetit, M. Soleihavoup, R. Chauvin, *Afinidad*, 2004, 61, 298 ; b) R. Zurawinski, B. Donnadieu, M. Mickolajczyk, R. Chauvin, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 380 ; c) R. Zurawinski, B. Donnadieu, M. Mickolajczyk, R. Chauvin, *Organometallics*, **2003**, 22, 4810 ; d) L. Viau, C. Lepetit, G. Commenges, R. Chauvin, *Organometallics*, **2001**, 20, 808.

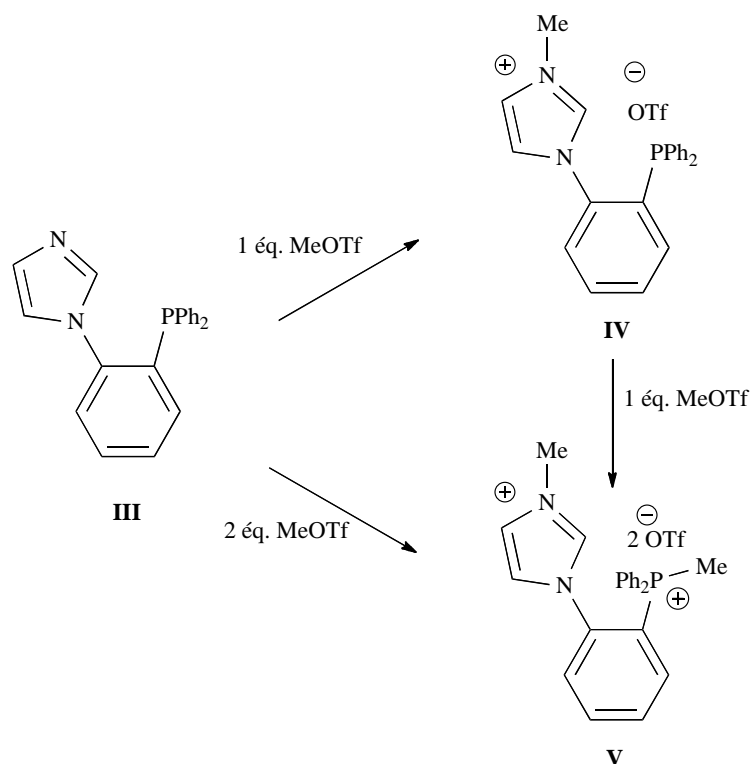


Schéma 2. Synthèse du monocation **IV** et du dication **V** à partir de la monophosphine **III**.

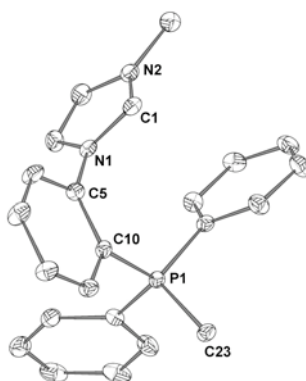


Figure 1. Diagramme ORTEP de la structure du dication **V** déterminée par DRX. Distances (Å) et angles (°) sélectionnés: C1-N1 = 1,330(4); C1-N2 = 1,321(4) ; P1-C31 = 1,783(3) ; $P^+C10-C5-N1-C1N2 = 89,8$.

I.2 Complexe à ligand monodente phosphonio-carbène.

Plusieurs méthodes de formation des complexes carbéniques ont été décrites dans la littérature. Une des plus courantes implique la déprotonation *in situ* de l'iminium par un sel métallique (généralement Ag_2O) suivie d'une réaction de transmétallation du complexe

d'argent(I) intermédiaire. Une autre méthode consiste à générer le carbène libre par abstraction du proton de l'iminium à l'aide d'une base forte suivie de l'addition directe du métal de transition souhaité.

Malgré la similitude des valeurs de pK_a de l'imidazolium et du méthylphosphonium (pK_a 22-24 dans le DMSO), la déprotonation de l'imidazolium de **V** à l'aide de la triéthylamine (Et_3N) s'effectue sélectivement et ainsi après addition du dimère de chloro allylpalladium [$\{PdCl(\pi\text{-allyl})_2\}$], le complexe phosphonio-carbène **VI** a été isolé sous forme d'un mélange 1:1 de deux stéréoisomères (Schéma 3).

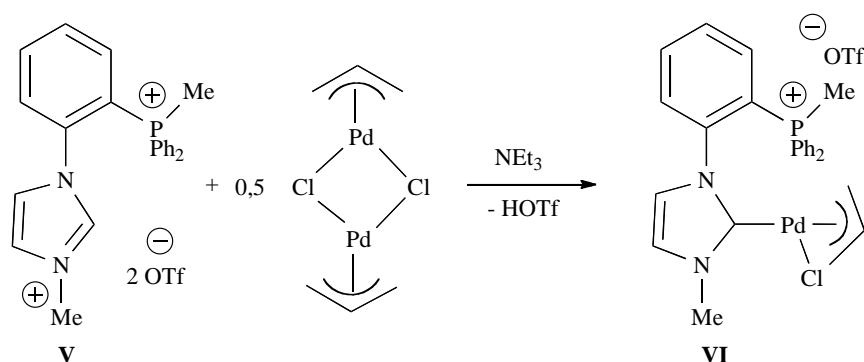


Schéma 3. Synthèse du complexe phosphonio-carbène **VI**.

Les deux stéréoisomères de **VI** résonnent sous forme de singulets et présentent des déplacements chimiques en RMN ^{31}P à + 21,70 et + 21,73 ppm, respectivement. La RMN 1H du complexe **VI** met en évidence la disparition du proton (RMN 1H : δ = 8,45 ppm) du noyau imidazolium du dication **V** de départ. En RMN ^{13}C , la présence de deux signaux à + 181,8 et + 182,0 ppm est en accord avec deux atomes de carbone de nature carbénique complexés à un métal de transition (par comparaison, l'atome de carbone de l'imidazolium du dication **V** résonne à +137,1 ppm). De même, le complexe phosphonio-carbène **VI** a été caractérisé par diffraction des rayons X (Figure 2).

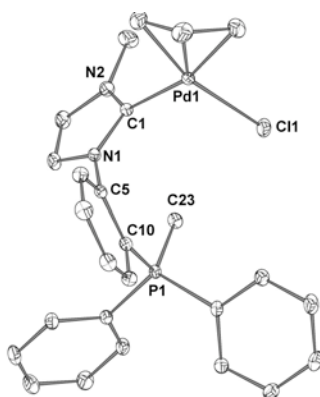


Figure 2. Diagramme ORTEP de la structure du complexe **VI** déterminée par DRX. Distances (Å) et angles (°) sélectionnés: C1-N1 = 1,358(2) ; C1-N2 = 1,345(3) ; C1-Pd1 = 2,037(2) ; P1-C23 = 1,788(2) ; C1-Pd1-C23 = 45,6 ; $P^+C10-C5-N1-C1N2$ = 103,3.

I.3 Complexe à ligand C,C- chélatant NHC-ylure de phosphonium.

Le traitement du complexe carbénique **VI** par une base forte (KHMDs) à -78°C dans le THF génère *in situ* l'ylure de phosphonium qui substitue immédiatement le chlorure sur le centre métallique pour conduire au complexe **VII**, isolé sous forme d'un mélange (7:3) de deux stéréoisomères (Schéma 4).

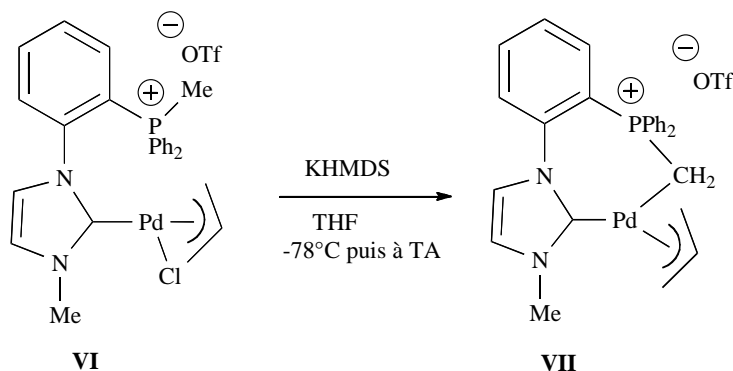


Schéma 4. Complexe de palladium **VII** à ligand NHC-ylure de phosphonium.

Les signaux RMN ^{31}P sont plus déblindés dans le complexe **VII** ($\delta = +34,2$ et $+34,1$ ppm) que dans le phosphonium de départ **VI** ($\delta = +21,7$ et $+21,73$ ppm). La liaison $^+\text{PCH}_2\text{-Pd}$ est confirmée par RMN ^{13}C par la présence à champ fort des signaux du groupement méthylène ($\delta = -11,2$ et $-10,9$ ppm). Les constantes de couplage $J_{\text{P,C}} = 7,8$ et $8,6$ Hz confirme la coordination du carbène et de l'ylure sur le même atome métallique. Le complexe **VII** dont l'originalité est la complexation exclusive du palladium par des atomes de carbone

(deux C- sp^3 et trois C- sp^2) a été également caractérisé par diffraction des rayons X (Figure 3). Malgré sa richesse en électrons à priori, le complexe **VII** est actif en catalyse de substitution allylique par un malonate (Réaction de Tsuji-Trost).⁵

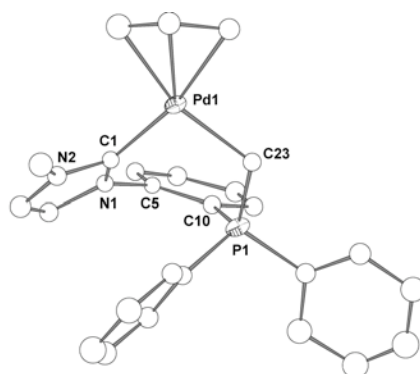


Figure 3. Diagramme ORTEP de la structure du complexe **VIIa,b** déterminée par DRX. Distances (Å) et angles (°) sélectionnés: C1-N1 = 1,38(2)/1,37(2); C1-N2 = 1,36(2)/1,36(2) ; C1-Pd1 = 2,01(1)/2,02(2) ; P1-C23 = 1,73(1)/1,71(1) ; C1-Pd1-C23 = 99,9/97,9 ; P⁺C10-C5-N1-C1N2 = 45,7/55,6.

I.4. Comparaison de l'effet donneur des diaminocarbènes et des ylures de phosphonium.

Une comparaison systématique du caractère donneur entre un ligand saturé (hybridé sp^3 : ylure de phosphonium) et insaturé (hybridé sp^2 : NHC) a été envisagée sur des systèmes C,C-chélatants isostructuraux. Trois complexes de rhodium dicarbonyle ont donc été préparés, se distinguant par le nombre de carbones de type ylure complexés : deux (et 0 NHC), un (et 1 NHC) ou aucun (et 2 NHCs).⁶ Des paramètres structuraux essentiels sont conservés rendant la comparaison d'autant plus fiable: le pont *ortho*-phénylène, la taille du rhodacycle, la charge globale, le degré d'oxydation et la géométrie plan-carrée du centre métallique (Schéma 5).

La mesure des fréquences d'élongation ν_{CO} des groupements carbonyles en spectroscopie infra-rouge dans ces trois complexes de rhodium a permis de comparer le caractère donneur d'un NHC avec celui d'un ylure de phosphonium.

⁵ a) J. Tsuji, H. Takahashi, M. Morikawa, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 6, 4387 ; b) B. M. Trost, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 395.

⁶ Y. Canac, C. Lepetit, M. Abdalilah, C. Duhayon, R. Chauvin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 8406.

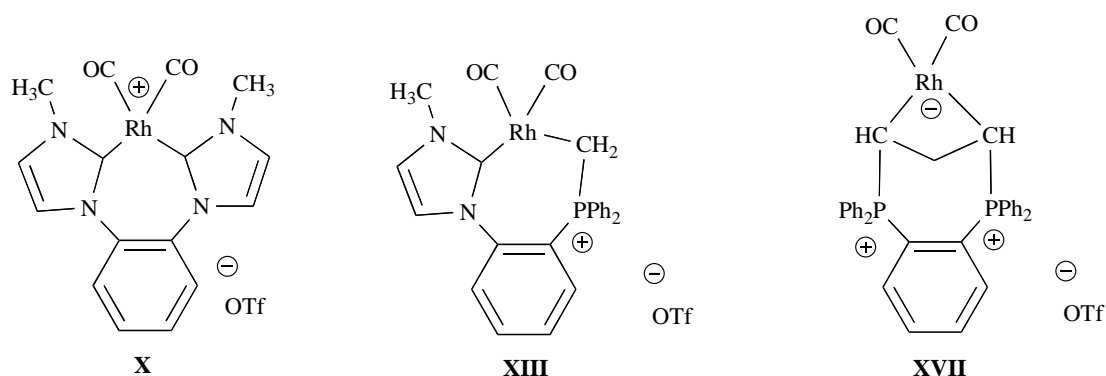


Schéma 5. Complexes de rhodium dicarbonyles isostructuraux **X-XVII**.

I.5. Synthèse du complexe de $\text{Rh}(\text{CO})_2$ à deux unités NHCs.

A partir du bis-imidazolium **VIII**, le complexe de bis-NHC rhodium dicarbonyle symétrique **X** a été préparé en trois étapes. Le bis-imidazolium **VIII** a tout d'abord été obtenu avec un rendement de 88 % par double méthylation du 1,1'-(1,2-phénylène)bis-imidazole.⁷ Le traitement de **VIII** avec 0,5 équivalent de $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ en présence de 2 équivalents de base (Et_3N) dans l'acétonitrile conduit ensuite au complexe de rhodium **IX** avec un rendement de 92 %. Enfin après bullage de monoxyde de carbone dans le THF, le complexe de rhodium dicarbonyle **X** est isolé avec un rendement de 85 % (Schéma 6).

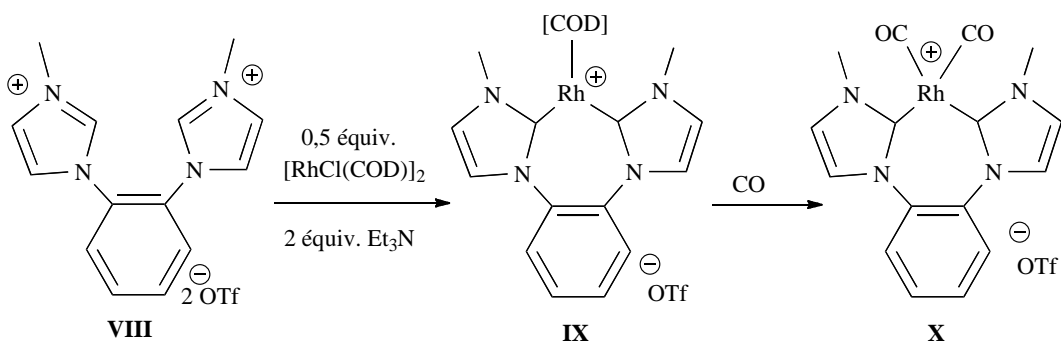


Schéma 6. Synthèse du complexe **X** contenant deux unités NHCs.

Le complexe **X** a été entièrement caractérisé par RMN multi-noyaux. La présence en RMN ^{13}C d'un doublet $\delta = 187,5$ ppm ($J_{\text{RhC}} = 57,2$ Hz) est caractéristique du groupement carbonyle. Une étude par diffraction des rayons X, a permis de confirmer la structure du complexe **X** (Figure 4).

⁷ Y. H. So, *Macromolecules*, **1992**, 25, 516.

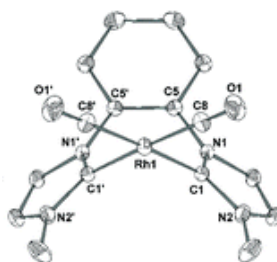


Figure 4. Diagramme ORTEP de la structure du complexe **X** déterminée par DRX. Distances (Å) et angles (°) sélectionnés: C1-Rh1 = 2,036(3) ; C8-O1 = 1,117(4) ; Rh-CO = 1,899(3) ; C1-Rh1-C1' = 92,8.

I.6. Synthèse du complexe de $\text{Rh}(\text{CO})_2$ à une unité NHC et une unité ylure.

En s'inspirant de la méthode utilisée en série palladium pour le complexe **VII** (paragraphe I.2. et I.3),¹ le complexe NHC-ylure de phosphonium rhodium dicarbonyle a été préparé. Dans un premier temps, le complexe carbénique **XI** a été obtenu par déprotonation du dication **V** en présence de Et_3N , suivi de l'addition du dimère de rhodium $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ dans l'acétonitrile. Le complexe carbénique **XI** est ainsi obtenu avec un rendement de 86 % sous forme d'un mélange (6:4) de deux stéréoisomères.

La deuxième étape consiste en la déprotonation du groupement méthyle de l'unité phosphonium par addition de *t*-BuOK dans le THF pour conduire au complexe mixte NHC-ylure de phosphonium **XII** avec un rendement de 92 %, sous la forme d'un unique stéréoisomère. Par bullage de CO dans une solution de **XII**, le complexe rhodium dicarbonyle **XIII** a été finalement isolé avec un rendement de 91 % (Schéma 7).

En RMN ^{13}C , la présence de deux doublets à 184,6 et 189,6 ppm ($J_{\text{RhC}} = 59,3$ et 59,7 Hz) confirme l'existence de deux groupements carbonyle et la dissymétrie du ligand NHC-ylure de phosphonium.

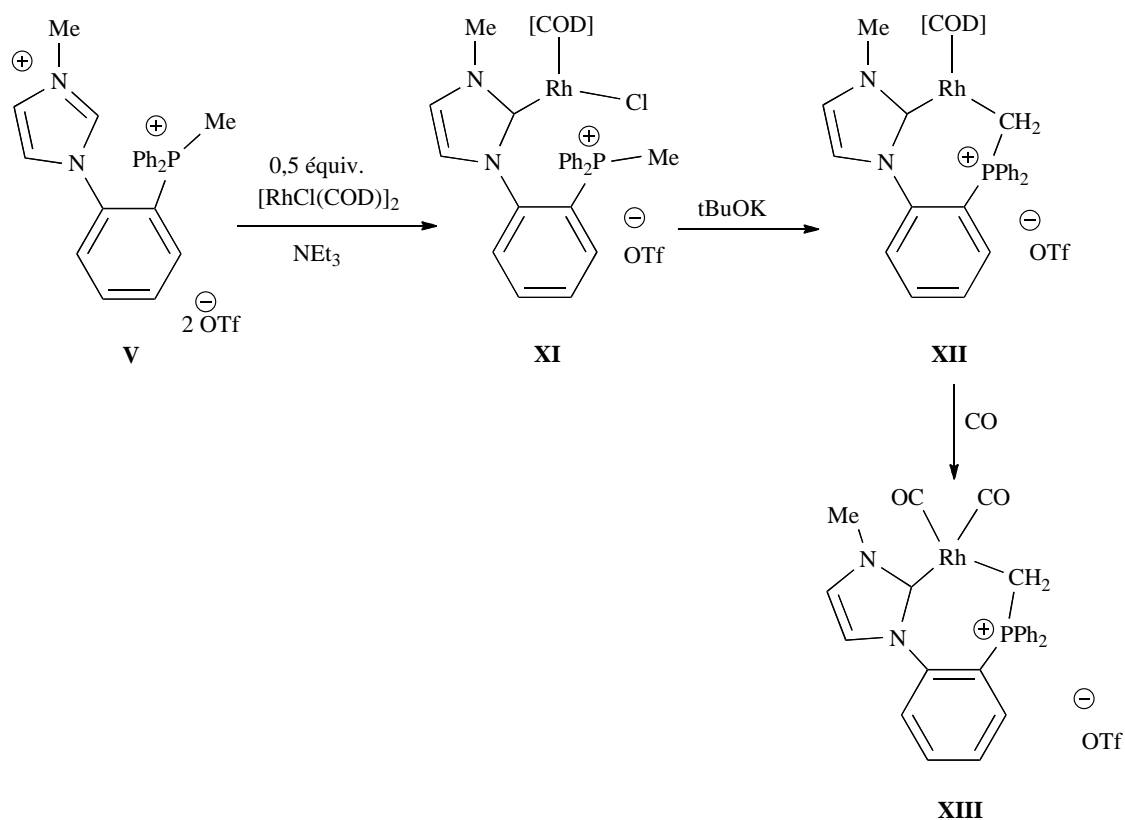


Schéma 7. Synthèse du complexe de rhodium à ligand NHC-ylure de phosphonium **XIII**.

Comme précédemment, la structure du complexe **XIII** a été confirmée par diffraction des rayons X (Figure 5).

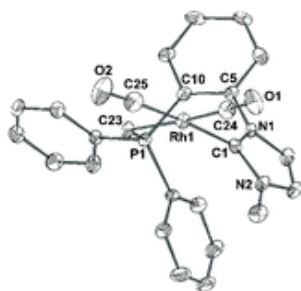


Figure 5. Diagramme ORTEP de la structure du complexe **XIII** déterminée par DRX. Distances (Å) et angles (°) sélectionnés: C1-Rh1 = 2,069(8) ; C23-Rh1 = 2,155(8) ; C23-P1 = 1,750(7) ; C24-O1 = 1,172(12) ; C25-O2 = 1,147(12) ; Rh-C24O = 1,850(10) ; Rh-C25O = 1,864(10) ; C1-Rh1-C23 = 93,9.

I.7. Synthèse du complexe de Rh(CO)₂ à deux unités ylure de phosphonium.

Par analogie avec les deux complexes décrits précédemment, le diphosphonium à pont *ortho*-phénylène **XIVa** a été choisi comme point de départ pour accéder au complexe rhodium dicarbonyle à ligand bis-ylure.

La réactivité de **XIVa** en présence d'une base révèle une attaque nucléophile intramoléculaire du mono-ylure formé sur le deuxième atome de phosphore de type phosphonium. Ainsi l'addition de 2 équivalents de *n*-BuLi à une solution de **XIVa** dans le THF-*d*₈ à -78°C conduit à un ylure cyclique à 5 chaînons **XIVb**, obtenu sous forme d'un mélange (95:5) de deux stéréoisomères. La RMN ³¹P indique la présence de deux doublets à -2,2 et -100,0 ppm, avec une constante de couplage $J_{PP} = 60,8$ Hz correspondant respectivement à un atome de phosphore tétracoordiné P_{λ4} et un atome de phosphore pentacoordiné P_{λ5}. La présence du proton ylure est confirmée en RMN ¹H par l'existence d'un doublet de doublet à + 0,64 ppm, ($J_{P(λ4)H} = 22,3$; $J_{P(λ5)H} = 13,4$ Hz), et en RMN ¹³C à + 15,1 ppm ($J_{P(λ4)C} = 112,7$; $J_{P(λ5)C} = 163,6$ Hz). La présence de deux stéréoisomères est due à la géométrie de type bipyramide à base trigonale de l'atome de phosphore P_{λ5}, le groupement méthyle pouvant se placer soit en position axiale, soit en position équatoriale. Le suivi par RMN ³¹P à température variable montre ensuite que la déprotonation et le réarrangement de l'ylure **XIVb** en carbodiphosphorane **XIVc** a lieu vers -10°C (Schéma 8).

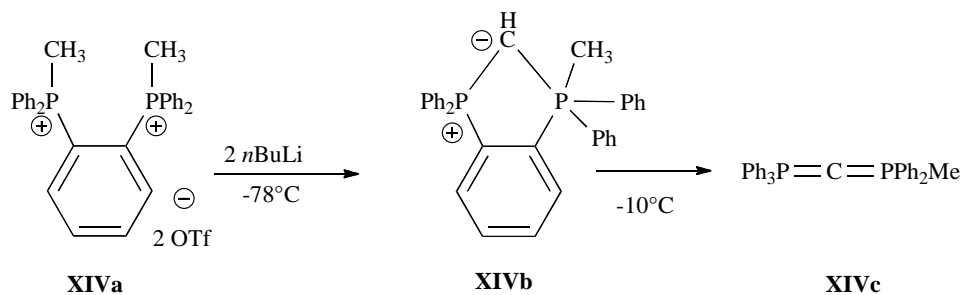


Schéma 8. Conversion du diphosphonium **XIVa** en carbodiphosphorane **XIVc**, via l'ylure cyclique **XIVb**.

Pour éviter le réarrangement du diphosphonium **XIVa**, un analogue cyclique **XV** comportant un pont méthylène entre les deux atomes de phosphore a été sélectionné.⁸ En

⁸ M. Abdalilah, R. Zurawinski, Y. Canac, B. Laleu, J. Lacour, C. Lepetit, G. Magro, G. Bernardinelli, B. Donnadieu, C. Duhayon, M. Mikolajczyk, R. Chauvin, *Dalton Trans.*, **2009**, 8493.

effet, le traitement du diphosphonium ponté **XV** avec 2 équivalents de *n*-BuLi dans le THF-*d*₈ a permis d'accéder au bis-ylure **XVI** désiré.

Ce bis-ylure résonne en RMN ³¹P sous la forme d'un singulet à + 24,4 ppm, indiquant la symétrie de la molécule. L'existence d'un groupement CH de type ylure est confirmé en RMN ¹H et ¹³C par la présence respectivement d'un triplet de triplets ($\delta = + 0,59$ ppm, $J_{PH} = 26,8$ et $J_{HH} = 3,3$ Hz), et d'un triplet ($\delta = + 21,9$ ppm, $J_{PC} = 4,4$ Hz). Notons que ce bis-ylure **XVI** est relativement instable à température ambiante ($t_{1/2} = 45$ min. à 20°C).

Du fait de cette instabilité, la complexation du diylure **XVI** a été envisagée *in situ* à partir du complexe cationique [Rh(COD)₂][TfO] en solution dans le THF. Un bullage de CO a conduit ainsi au complexe bis-ylure rhodium dicarbonyl **XVII** avec un rendement de 51 % (Schéma 11). Un doublet est observé en RMN ³¹P à + 41,3 ppm, avec une constante de couplage J_{RhP} de 4,1 Hz confirmant bien que l'ylure de phosphonium est complexé au centre métallique. Le déplacement chimique en RMN ¹³C de la fonction ylure ainsi que sa multiplicité (dd, $\delta = -7,6$ ppm, $J_{PC} = 33,9$ et $J_{RhC} = 13,8$ Hz) sont en accord avec la structure proposée. Enfin la symétrie du complexe est confirmée par la présence d'un seul signal ¹³C à 188,5 ppm pour les ligands carbonyles (Schéma 9), (Figure 6).

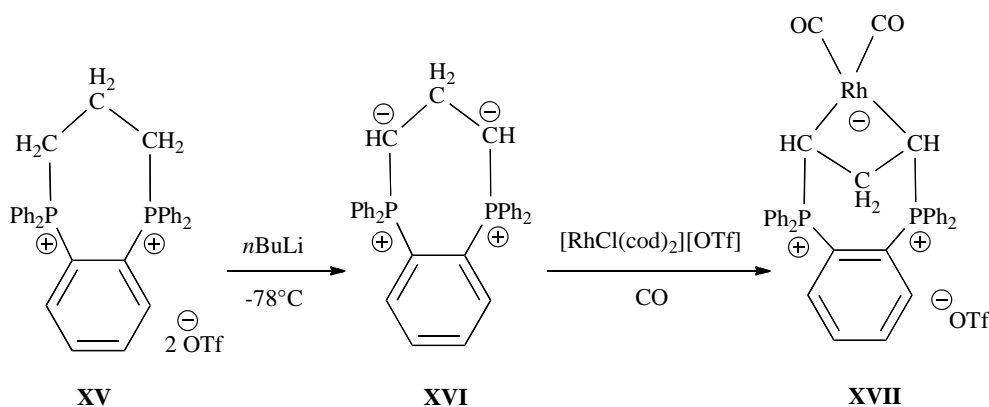


Schéma 9. Synthèse du complexe de rhodium **XVII** à ligand bis-ylure de phosphonium.

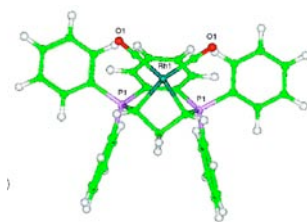


Figure 5. Structure optimisée par calcul DFT (B3PW91/6-31G^{**}/LANL2DZ^{*}(Rh)) du complexe **XVII** à ligand *bis*-ylure. Distances (Å) et angles (°) sélectionnés: C_{ylure}-Rh1 = 2,138 ; C_{ylure}-P1 = 1,770 ; C-O1 = 1,150 ; Rh-CO = 1,891 ; C_{ylure}-Rh1-C_{ylure} = 67,6.

I.8. Mesure du caractère donneur par spectroscopie infra-rouge.

La mesure des fréquences d'élongations ν_{CO} en spectroscopie infra-rouge permet d'évaluer le caractère donneur d'un ligand. La fréquence d'élongation ν_{CO} est en effet proportionnelle à l'énergie de la liaison C=O (Loi de Hooke) ; plus l'énergie de liaison est grande, plus la distance inter-atomique C--O est courte, et plus la fréquence d'élongation ν_{CO} est grande. A partir de cette valeur de fréquence, nous pouvons accéder au caractère donneur du ligand (plus la fréquence est faible, et plus le ligand est donneur au bilan).

Les fréquences d'élongations ν_{CO} des trois sont rapportées dans le Tableau 1.

Tableau 1. Fréquences d'élongation ν_{CO} des complexes isostructuraux (NHC_x-ylure_y) Rh(CO)₂, x + y = 2.

	Complexe NHC-NHC	Complexe NHC-ylure	Complexe ylure- ylure
ν_{CO} exp.	2030 2084	2008 2071	1984 2051
Moy. exp.	2057	2039,5	2017,5
ν_{CO} calc.	2142,1 2183,7	2121,0 2171,4	2099,0 2150,0
Moy. calc.	2162,9	2146,2	2124,5
$\Delta_{\text{moy(calc-exp)}}$	105,9	106,7	107,0

Les fréquences d'élongation ν_{CO} du complexe bis-ylure **XVII** sont plus faibles (1984, 2051 cm^{-1}) que celles du complexe NHC-ylure **XIII** (2008, 2071 cm^{-1}), elles-mêmes inférieures à celles du complexe bis-NHC **X** (2030, 2084 cm^{-1}). Ces valeurs permettent de conclure *qu'un ylure de phosphonium est un ligand carboné neutre plus donneur qu'un NHC*.

Notons que ces valeurs expérimentales ont été confirmées par calcul des fréquences au niveau théorique DFT. Au delà d'une différence systématique ($\Delta_{\text{moy(calc-exp)}} \approx 106\text{-}107 \text{ cm}^{-1}$), les valeurs calculées varient parallèlement à celles mesurées (Tableau 1).

II. Complexe NHC-ylure de phosphonium en série naphthyl-benzimidazole.

Après avoir rappelé les résultats obtenus sur des complexes de Pd(II) et de Rh(I) à ligands C,C- chélatant NHC-ylures de phosphonium à squelette phénylimidazole (partie I), des efforts pour des ligands possiblement chiraux à squelette naphthyl-benzimidazole étaient naturellement envisageables.

Dans les NHC monodentes, l'élément de chiralité est traditionnellement situé soit sur les substituants des atomes d'azotes du cycle, soit au niveau des deux atomes de carbone endocycliques C-4 et C-5 (Schéma 10).⁹

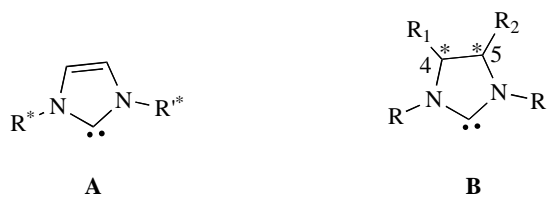


Schéma 10. Typologie des ligands NHC chiraux traditionnels. (A) Elément de chiralité situé sur les substituants des atomes d'azote. (B) Elément de chiralité porté par les atomes de carbone en position C-4 et C-5.

Concernant les ylures de phosphonium, l'élément de chiralité est généralement localisé au niveau de l'atome de carbone sp^3 directement lié au métal (Schéma 11).¹⁰

⁹ a) D. R. Snead, H. Seo, S. Hong, *Cur. Org. Chem.* **2008**, 12, 1370 ; b) L. H. Gade, S. Bellemin-Laponnaz, *Top. Organomet. Chem.* **2007**, 21, 117 ; c) V. César, S. Bellemin-Laponnaz, L. H. Gade, *Chem, Soc. Rev.* **2004**, 33, 619.

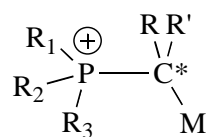


Schéma 11. Représentation d'un ylure de phosphonium chiral.

Concernant les ligands chélatants, l'atropochiralité un cas particulier de chiralité axiale, constitue une alternative largement explorée en série diphosphine ou diamine. L'exemple le plus connu concerne la BINAP reportée par Takaya-Noyori en 1980 et qui a par la suite donnée lieu à de nombreuses retombées en catalyse asymétrique.¹¹

Suivant cette direction, nous nous sommes ainsi intéressé à la synthèse de complexes NHC-ylure de phosphonium atropochiraux, pouvant être conformationnellement et configurationnellement stables à température ambiante. Inspiré par les résultats décrits dans la partie I, nous avons donc essayé de transposer la chimie mise au point sur le squelette phénylimidazole **A** au motif naphthylbenzimidazole **B** (Schéma 12).¹

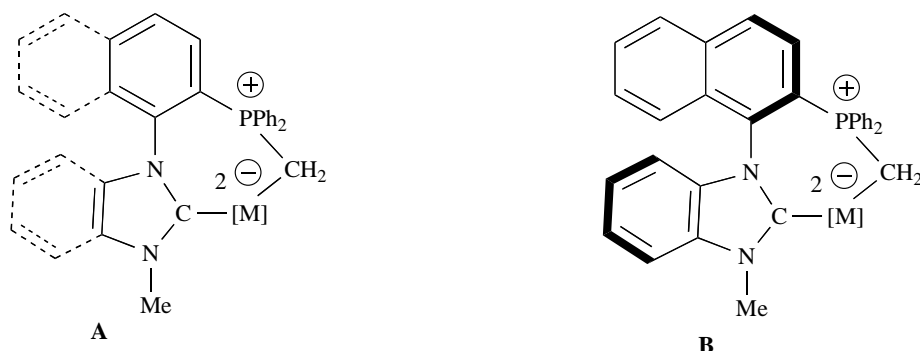


Schéma 12. Complexe NHC-ylure de phosphonium en version phénylimidazole (**A**) et en version naphthylbenzimidazole (**B**).

¹⁰ a) R. Zurawinski, B. Donnadieu, M. Mikolajczyk, R. Chauvin, *Organometallics*, **2003**, 22, 4810 ; b) R. Zurawinski, B. Donnadieu, M. Mikolajczyk, R. Chauvin, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 380 ; c) R. Zurawinski, C. Lepetit, Y. Canac, L. Vendier, M. Mikolajczyk, R. Chauvin, *Tetrahedron : Asymmetry*, **2010**, 21, 1777.

¹¹ a) A. Miyashita, A. Yasuda, H. Takaya, K. Toriumi, T. Ito, T. Souchi, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7931 ; b) H. Takaya, K. Mashima, K. Koyano, M. Yagi, H. Kumobayashi, T. Taketomi, S. Akutagawa, R. Noyori, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 629; c) C. Rosini, L. Eranzini, A. Raffaelli, P. Salvadori, *Synthesis*, **1992**, 503 ; d) R. Noyori, *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, New York, **1994**, Ch. 1 ; e) P. Kocovsky, S. Vyskocil, M. Smrcina, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 3213.

II.1. Synthèse de la monophosphine et de l'iminium-phosphonium.

La stratégie générale de synthèse de la benzimidazolyl(diphényl)phosphine **2** est similaire à celle utilisée en version phénylimidazole (Schéma 3).¹ Dans ce cas précis, le précurseur **1** est obtenu selon un couplage de type Ullmann catalysé par CuI, décrit par M. Beller et *coll* (Schéma 13).¹²

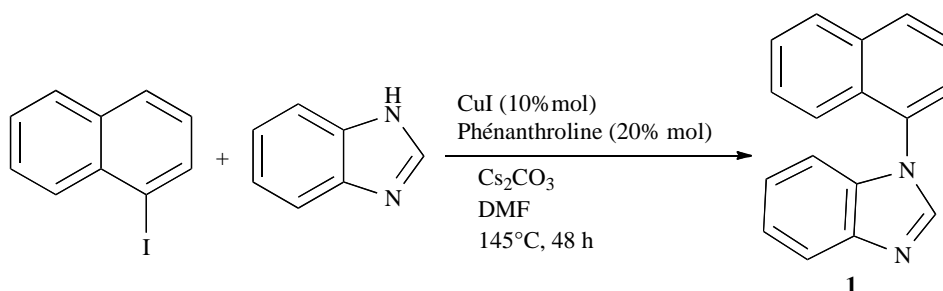
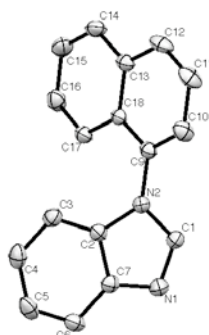


Schéma 13. Synthèse du précurseur **1** à partir de l'iodonaphtalène et du benzimidazole.

Le 1-naphtyl-*N*-benzimidazole **1** a ainsi été obtenu par couplage du iodonaphtalène et du benzimidazole dans le DMF en présence d'une quantité catalytique de CuI (10 % mol), de phénanthroline (20 % mol), et de carbonate de césium (Cs₂CO₃) à 145°C pendant 48 h, avec un rendement de 70 %. Notons que nous avons pu obtenir des monocristaux de ce composé à partir d'une solution dans Et₂O/pentane à température ambiante, alors qu'il était décrit uniquement sous forme d'huile dans la bibliographie.¹² L'analyse par diffraction des rayons X nous a ainsi permis de déterminer la valeur de l'angle dièdre C10-C9-N2-C1 : 69,63° (Figure 6).



¹² S. Harkal, F. Rataboul, A. Zapf, C. Furmann, T. Riermeier, A. Monsees, M. Beller, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, 346, 1742.

Figure 6. Diagramme ORTEP de la structure du ligand **1** déterminée par DRX. Distances (Å) et angles (°) sélectionnés : C1-N1 = 1,3075(16) ; C1-N2 = 1,3678(15) ; N1-C1-N2 = 114,25(11).

La benzimidazolyl(diphényl)phosphine **2** (acronyme « H-MIP ») a ensuite été préparée à partir du naphthylbenzimidazole **1**, par addition de deux équivalents de *n*-BuLi en présence de tétraméthylènediamine (TMEDA) dans Et₂O à -78°C,¹³ suivie de l'addition d'un seul équivalent de chlorure de diphénylphosphine (ClPPh₂) (Schéma 14).

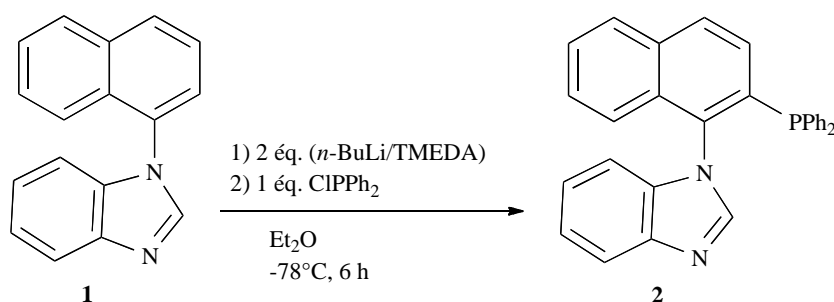


Schéma 14. Synthèse de la monophosphine « H-MIP » **2** à partir du 1-naphthyl-*N*-benzimidazole **1**, analogue de **III** en série phénylimidazole (Schéma 1).

Après purification par chromatographie sur gel de silice, la phosphine **2** est obtenue avec un rendement de seulement 34 %. Ce faible rendement peut être expliqué par la présence d'autres positions potentiellement « déprotonables » au niveau du cycle naphthyle. Malgré de nombreuses tentatives d'optimisation par modification des conditions expérimentales (T, solvant, nombre d'équivalents, additifs, ...) le rendement n'a pu être amélioré.

Le H-MIP **2** a ensuite été traité par deux équivalents de MeOTf à -78°C en solution dans CH₂Cl₂. Après 12 heures de réaction à température ambiante, le dication **3** (acronyme H-MIOPIUM) est obtenu avec un rendement de 87 % sous forme d'un solide jaune pâle (Schéma 15).¹⁴

¹³ N. Debono, Y. Canac, C. Duhayon, R. Chauvin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2991.

¹⁴ I. Abdellah, N. Debono, Y. Canac, C. Duhayon, R. Chauvin, *Dalton Trans.* **2009**, 7196.

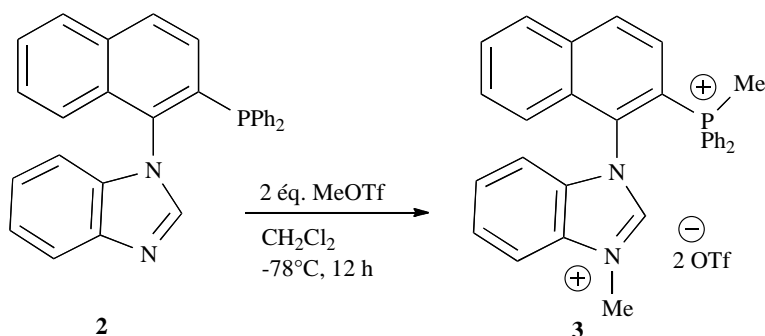


Schéma 15. Synthèse du dication H-MIOPIUM **3** en série naphthyle-benzimidazole, analogue de **V** en série phénylimidazole (Schéma 2).

L'imidazolium-phosphonium H-MIOPIUM **3** a été entièrement caractérisé par RMN multi-noyaux. La RMN ^1H indique la présence de deux groupements méthyles; le méthyle de l'iminium résonne sous forme d'un singulet à $\delta = 4,01$ ppm, alors que le méthyle du phosphonium apparaît sous forme d'un doublet à $\delta = 2,97$ ppm ($J_{\text{PH}} = 13,6$ Hz). Par comparaison au précurseur **2** ($\delta_{\text{NCHN}} = 7,76$ ppm), le proton imidazolium de **3** résonne à champ plus faible ($\delta = 9,34$ ppm). La structure de **3** a été confirmée par spectrométrie de masse qui indique la présence du pic moléculaire attendu à m/z : 607 [$\text{M}^{2+} + \text{OTf}^-$].

II.2. Déprotonation sélective du H-MIOPIUM et formation du complexe phosphonio-carbène.

Le complexe carbénique **4** a été obtenu sélectivement par réaction dans l'acétonitrile à température ambiante du dication **3** avec le dimère de chlorure d'allylpalladium en présence de Et_3N . Après purification par chromatographie sur gel de silice, le complexe de palladium **4** a été isolé sous forme d'un solide gris avec un rendement de 91 % (Schéma 16).

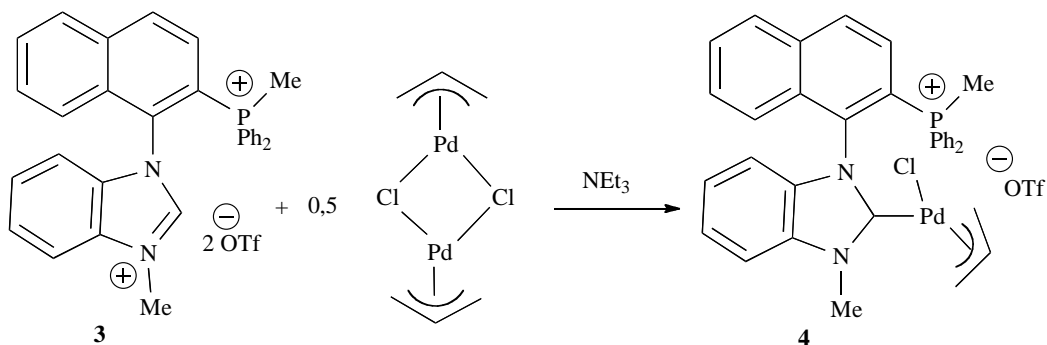


Schéma 16. Formation du complexe carbénique monodente **4a,b**.

La RMN ^{31}P montre la présence de deux signaux à $\delta = + 21,22$ et $+ 20,92$ ppm indiquant l'existence de deux stéréoisomères **4a,b** dans un rapport de 55:45. Ils sont dûs à la rotation lente du fragment π -allyl et à la rotation empêchée autour de la liaison $\text{N}_{\text{benz}}\text{-C}_{\text{naph}}$ ou/et Pd-CN_2 .

En RMN ^{31}P , le déplacement chimique du complexe phosphonio-carbène **4** apparaît dans la même gamme que celui du dication H-MIOPIUM **3** de départ ($\delta = + 21,00$ ppm), caractéristique des phosphoniums. La disparition du proton amidinium ($\delta_{\text{H}}^1 = 9,34$ ppm) de **3**, ainsi que le déblindage du carbone correspondant ($\delta_{\text{C}} = 193,9$ et $193,2$ ppm) confirment l'existence des complexes carbéniques **4a** et **4b**. Dans le dication **3**, l'atome de carbone correspondant apparaissait à champ beaucoup plus fort ($\delta_{\text{NCHN}} = 142,7$ ppm).

La recristallisation du complexe **4** d'une solution saturée de dichlorométhane à température ambiante a permis d'obtenir des monocristaux incolores, analysables par diffraction des rayons X (Figure 7).

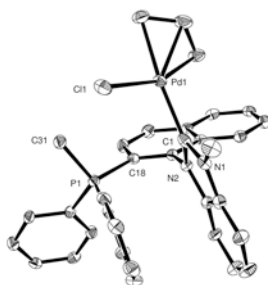


Figure 7. Diagramme ORTEP de la structure du complexe phosphonio-carbène **4** déterminée par DRX. Distances (Å) et angles (°) sélectionnés: C1-N1 = 1,343(6) ; C1-N2 = 1,363(6) ; C1-Pd1 = 2,053(5) ; P1-C31 = 1,782(5) ; N1-C1-N2 = 105,1(4) ; C1-Pd1-Cl1 = 101,03(13).

L'étude à l'état solide confirme la coordination du noyau benzimidazolium par le fragment métallique (Pd-CN_2 : 2,053(5) Å). L'atome de palladium est dans un environnement plan-carré légèrement déformé. Cette déformation se traduit par l'ouverture de l'angle C1-Pd1-Cl1 à 101,03(13)°. Les valeurs des distances et angles sont assez similaires à celles du complexe analogue **VI** en version phénylimidazole.¹ Dans le complexe **4**, une interaction faible de type « π -stacking » est observée entre le cycle benzimidazole et un noyau phényle du phosphonium ($\text{C1-C}_{\text{ipso(phényle)}} = 3,39$ Å).

II.3. Complexe de palladium de type NHC-ylure de phosphonium.

Afin d'accéder à un complexe rigide et riche en électrons en version naphthyl benzimidazole, le complexe chélaté par deux atomes de carbone très donneurs d'électrons (NHC-ylure) a été préparé suivant la même méthode que celle utilisée en version phénylimidazole.^{1,6}

Ainsi, le traitement du complexe **4** par une base encombrée (KHMDS) dans le THF à -78°C conduit au complexe bidente **5** avec un rendement de 88 %. Ce complexe est isolé sous forme d'un mélange (6:4) de deux stéréoisomères **5a,b** dont l'origine est sans doute analogue à celle invoquée pour le complexe précédent **4a,b** (Schéma 17).

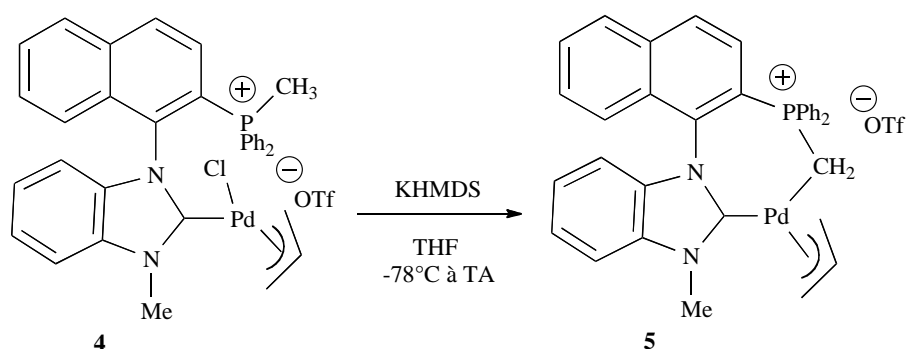


Schéma 17. Formation du complexe NHC-ylure de phosphonium **5a,b** par déprotonation du groupement méthyle.

Le déplacement chimique en RMN ³¹P est caractéristique d'un complexe d'ylure de phosphonium ($\delta = +35,02$ et $+34,99$ ppm).

Par ailleurs, l'analyse par RMN ¹³C indique que l'atome de carbone de type ylure apparaît à champ très fort ($\delta = -10,5$ et $-10,6$ ppm) sous forme d'un doublet ($J_{PC} = 37,0$ Hz). Les déplacements chimiques des deux atomes de carbone de nature carbénique ($\delta = 193,9$ avec $J_{PC} = 7,5$ Hz et $193,2$ ppm avec $J_{PC} = 7,2$ Hz) sont similaires à ceux du complexe **4**, la seule différence réside dans leur multiplicité (**4a,b** : singulet; **5a,b** : doublet) confirmant ainsi la coordination de l'ylure sur le métal.

En RMN ¹H, le fragment P-CH₂ résonne sous forme de quatre signaux dû à la présence de protons diastéréotopiques : $\delta_{5a} = 2,2$ ppm (d, $J_{HH} = 13,3$ Hz) et $1,67$ ppm (dd, $J_{HH} = 13,3$ et $J_{PH} = 8,9$ Hz) ; $\delta_{5b} = 2,25$ ppm (dd, $J_{HH} = 13,3$ et $J_{PH} = 9,1$ Hz) et $1,91$ ppm (dd, $J_{HH} = 13,3$ et $J_{PH} = 9,2$ Hz).

III. Dédoublément du complexe NHC-ylure de phosphonium atropochiral en série naphthyl-benzimidazole.

Nous avons observé par RMN multi-noyaux pour les complexes **4** et **5**, l'existence de deux stéréoisomères ayant pour origine possible le blocage de deux rotations : autour de la liaison Pd-allyl et celle autour de la liaison Ar-N ; ce dernier blocage suggérant une stabilité atropochirale du ligand NHC-ylure de phosphonium.

L'exemple le plus connu de molécule atropochirale est représenté par la BINAP.¹⁵ Par la suite de nombreux ligands bidentes atropochiraux possédant différents donneurs (P, N, S, ..) ont été décrits dans la littérature.¹⁶ La méthode classique de résolution de ce type de ligand est fondée sur l'utilisation d'un agent de dédoublement tel qu'un complexe de palladium à ligand diméthyl(1-aryl-)amine chiral et énantio pur.

Cette méthode de dédoublement a été généralisée à des ligands bidentes contenant d'autres atomes que le phosphore ou l'azote comme centres donneur.¹⁷

Notons que dans l'équipe, des essais préliminaires de dédoublement du H-MIP **2** réalisés par N. Debono en utilisant le complexe de palladium **9** n'ont conduit après cristallisation qu'à de faibles enrichissements de l'ordre de (60:40) (Schéma 18).

¹⁵ a) A. Miyashita, A. Yasuda, H. Takaya, K. Toriumi, T. Ito, T. Souchi, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7932 ; b) H. Takaya, K. Mashima, K. Koyano, M. Yagi, H. Kumobayashi, T. Taketomi, S. Akutagawa, R. Noyori, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 629.

¹⁶ P. Kocovsky, S. Vyskocil, M. Smrcina, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3213.

¹⁷ a) A. Figge, H. J. Altenbach, D. J. Brauer, R. Tielmann, *Tetrahedron : Asymmetry*, **2002**, *13*, 137 ; b) T. Mino, Y. Tanaka, Y. Hattori, T. Yabusaki, H. Saotome, M. Sakamoto, T. Fujita, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 7346 ; c) G. He, K. F. Mok, P. H. Leung, *Organometallics*, **1999**, *18*, 4027 ; d) J. K. P. Ng, S. Chen, Y. Li, G. K. Tan, L. L. Koh, P. H. Leung, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5100 ; e) F. Liu, S. A. Pullarkat, Y. Li, S. Chen, P. H. Leung, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, f) 4134 ; Y. Zhang, S. A. Pullarkat, Y. Li, P. H. Leung, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5535 ; g) F. Liu, S. A. Pullarkat, Y. Li, S. Chen, M. Yuan, Z. Y. Lee, P. H. Leung, *Organometallics*, **2009**, *28*, 3941 ; h) M. Yuan, N. Zhang, S. A. Pullarkat, Y. Li, F. Liu, P. T. Pham, P. H. Leung, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 989 ; i) M. Ma, S. A. Pullarkat, Y. Li, P. H. Leung, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 1865.

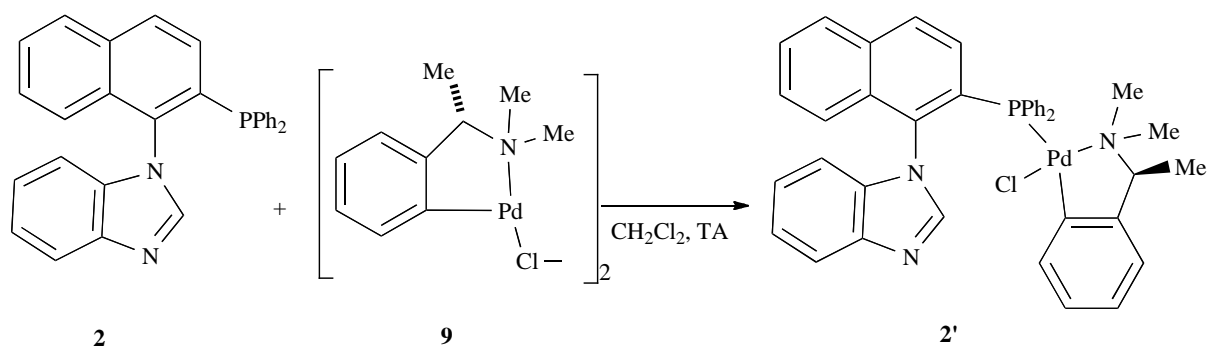


Schéma 18. Tentatives de dédoublement de la H-MIP **2**.

Cependant après traitement du complexe de H-MIP **2'** par MeOTf, des essais de recrystallisation de l'iminium **2''** correspondant ont permis d'obtenir un enrichissement supérieur (80:20) (Schéma 19).

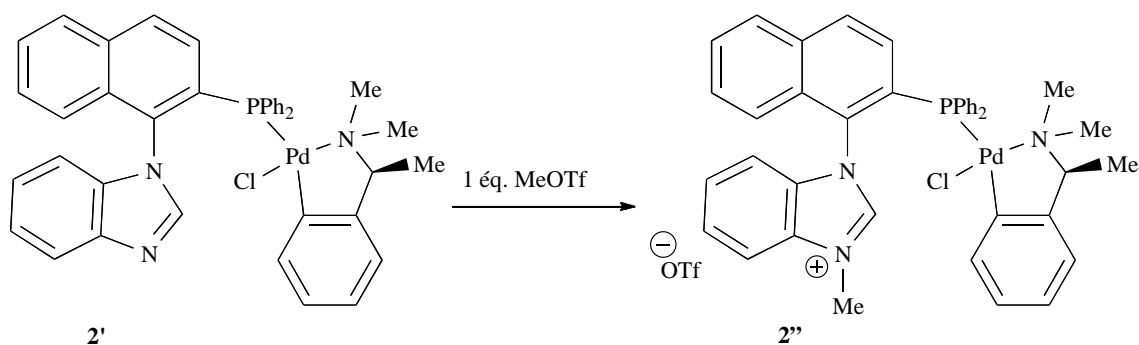


Schéma 19. Synthèse du complexe cationique de palladium **2''**.

Compte tenu de ces résultats incomplets, nous nous sommes ensuite orientés vers une autre stratégie de dédoublement du ligand H-MIOPIUM **3**.

III.1. Complexation de H-MIOPIUM par l'agent de dédoublement.

La même méthode que celle décrite précédemment pour les complexes **VI** et **XI** en version phénylimidazole et le complexe **5** en version naphthylbenzimidazole a été utilisée ici pour réaliser le dédoublement des complexes NHC- ylure de phosphonium du H-MIOPIUM.

La réaction entre le H-MIOPIUM **3** et le complexe de palladium chiral énantiomériquement pur *S*-**9** dans le dichlorométhane en présence de Et₃N a conduit ainsi

sélectivement au complexe carbénique **6a,b** avec un rendement de 86 %, sous forme d'un mélange (1:1) de deux diastéréoisomères (Schéma 20).

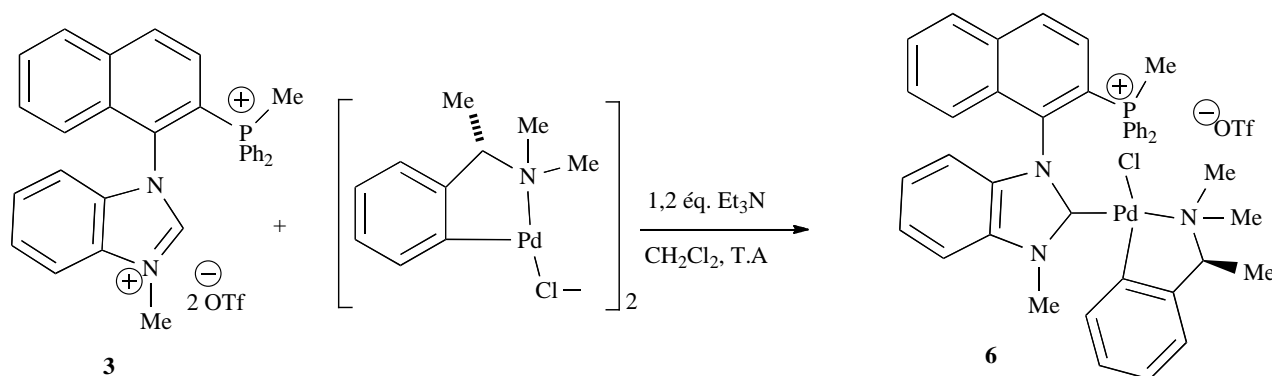


Schéma 20. Synthèse du complexe de Pd(II) à ligand NHC-phosphonium **6** sous forme d'un mélange (1:1) de deux diastéréoisomères énantiomériquement purs.

L'analyse par RMN ^{31}P du complexe **6a,b** montre la présence de deux signaux à $\delta = +21,80$ et $+21,82$ ppm, similaires à ceux du dication **3** et des complexes carbéniques analogues **VI** et **4** (Tableau 3).

Tableau 3. Déplacements chimiques (en ppm) en RMN ^{31}P , ^{13}C et ^1H des phosphoniums **V**, **3** et des complexes **VI**, **4**, et **6**.

	dication V	complexe VI	dication 3	complexe 4	complexe 6
RMN ^{31}P δ :	+ 20,50	+ 21,73 et + 21,70	+ 21,0	+ 21,22 et + 20,92	+ 21,82 et + 21,80
RMN ^{13}C δ : (NCN)	+ 137,1	+ 182,0	+ 142,7	+ 193,9	+ 189,8
RMN ^1H δ : (NCHN)	+ 8,45		+ 9,34		

L'observation par RMN des deux diastéréoisomères du complexe **6** suggère que l'axe C-N du squelette naphthylbenzimidazole est une unité stéréogénique. Cependant plusieurs tentatives de séparation par cristallisation ou par chromatographie sur gel de silice de ces deux diastéréoisomères se sont cependant avérées infructueuses.

III.2. Préparation et dédoublement des deux diastéréoisomères énantiopurs du complexe NHC-ylure de phosphonium.

La préparation du complexe NHC-ylure de phosphonium a été entreprise selon la même stratégie que celle utilisée pour les complexes précédents **VII**, **XII**, **5**.

Le traitement du complexe carbénique **6a,b** par un équivalent de KHMDS dans le THF à -78°C conduit ainsi au complexe NHC-ylure de phosphonium **7a,b** avec un rendement de 87 % sous forme d'un mélange (1:1) de deux diastéréoisomères (Schéma 21).

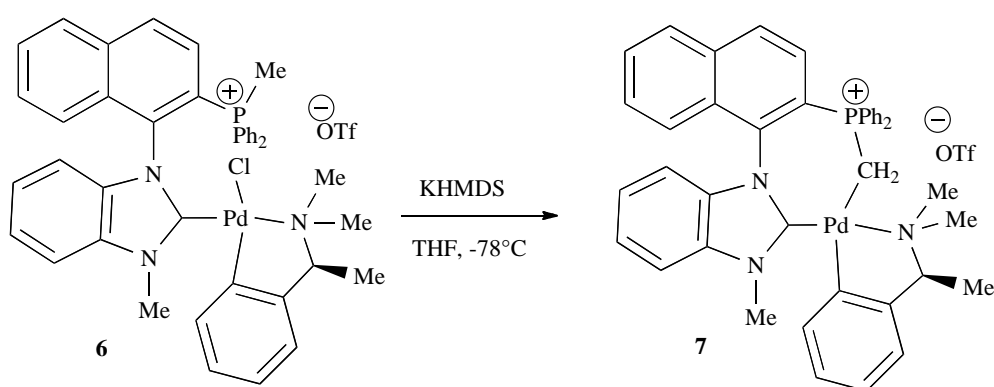
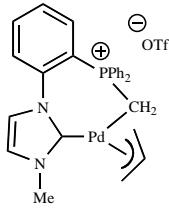
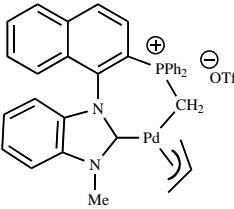
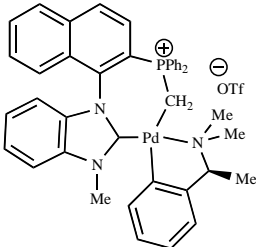


Schéma 21. Préparation du complexe NHC-ylure de phosphonium énantiopur **7a,b**.

Le complexe **7a,b** a été caractérisé par RMN multi-noyaux. Comme dans le cas des complexes de palladium à ligand NHC-ylure de phosphonium **VII** et **6**, les déplacements chimiques en RMN ^{31}P sont déblindés par rapport à ceux des phosphoniums de départ : la différence d'environ 10 ppm observée met en évidence la coordination de l'ylure de phosphonium sur le centre métallique (**7a,b** : $\delta = +33,17$ et $+33,57$ ppm par rapport à **6a,b** : $\delta = +21,80$ et $+21,82$ ppm).

Les RMN ^{13}C et ^1H confirment la présence et la complexation du carbone de l'ylure sur le palladium ; le déplacement chimique du carbone ylure est en effet très blindé (**7a,b**: $\delta = -0,1$ et $-0,4$ ppm, $J_{\text{PC}} = 20,7$ et $3,5$ Hz), et les deux atomes d'hydrogène diastéréotopiques du fragment $\text{CH}_2\text{-P}^+$ résonnent sous forme de doublets de doublets à champ fort également (**7a**: $\delta_{7a} = +1,50$ ppm, $J_{\text{HH}} = 12,1$ et $J_{\text{HP}} = 12,1$ Hz et $\delta_{7a} = +1,27$ ppm, $J_{\text{HH}} = 12,1$ et $J_{\text{HP}} = 12,1$ Hz); (**7b** : $\delta_{7b} = +1,60$ ppm, $J_{\text{HH}} = 12,5$ et $J_{\text{HP}} = 11,2$ Hz et $\delta_{7b} = +1,27$ ppm, $J_{\text{HH}} = 12,5$ et $J_{\text{HP}} = 13,5$ Hz) (Tableau 4).

Tableau 4. Déplacements chimiques (en ppm) des trois complexes **VI**, **5a,b** et **7a,b**.

	complexe VII	complexe 5a,b	complexe 7a,b
			
RMN ^{31}P (CH_2P^+) δ :	+ 34,2 ; + 34,1	+ 35,0 ; + 34,9	+ 33,6 ; + 33,2
RMN ^{13}C (CH_2P^+) δ :	- 10,9 ; - 11,2	- 10,5 ; - 10,6	- 0,1 ; - 0,4
RMN ^1H (CH_2P^+) δ :	+ 2,24 ; + 2,06 + 1,77 ; + 1,55	+ 2,42 ; + 2,25 + 2,20 ; + 1,91	+ 1,6 ; + 1,50 + 1,27 ; + 1,27

Contrairement au cas précédent, les diastéréoisomères du complexe à ligand NHC-ylure de phosphonium **7a,b** ont pu être séparés par cristallisation fractionnée. La solubilisation dans un minimum de THF à -20°C du complexe **7a,b** permet un premier enrichissement (90/10). Le solide obtenu est ensuite recristallisé à température ambiante dans le méthanol et conduit à l'obtention de cristaux incolores P.F. $204\text{-}206^\circ\text{C}$; $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = -92^\circ$; ($c = 1,0$; CHCl_3), correspondant au diastéréoisomère **7a**. La pureté du diastéréoisomère **7a** a été confirmée par RMN multi-noyaux, en particulier par RMN ^{31}P indiquant la présence d'un signal unique à $\delta = +33,17$ ppm. Une étude par diffraction des rayons X a permis de confirmer la configuration absolue (aR , S_C) pour le diastéréoisomère **7a** (paramètre de Flack: $0,00(3)$) (Figure 8).

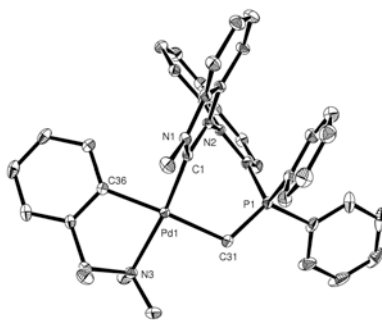


Figure 8. Diagramme ORTEP de la structure du diastéréoisomère **7a** déterminée par DRX.

L'analyse à l'état solide du complexe **7a** montre que l'atome de palladium (II) adopte une géométrie quasi-plan carrée, l'atome d'azote de la (*S*)-diméthyl(1-phényléthyl)amine étant en position *trans* par rapport au centre carbénique ($C1-Pd-N3 = 168,20(7)^\circ$; $C31-Pd-C36 = 169,30(9)^\circ$). Le palladacycle à sept chaînons présente une conformation de forme bateau, la proue étant occupé par l'atome de phosphore et la poupe par la liaison $C_{naphl}-N_{benz}$. Une interaction faible de type « π -stacking » entre le benzimidazole et l'un des noyaux phényles de l'unité $^+PPh_2$ est observée ($C1-C_{ipso(phenyle)} = 3,114 \text{ \AA}$), comme dans le complexe **5**. Les longueurs de liaison ($C1-Pd = 1,954(2) \text{ \AA}$, $C31-Pd1 = 2,155(2) \text{ \AA}$ et $C31-P1 = 1,740(2) \text{ \AA}$) (Tableau 5), sont comparables à celles du complexe analogue NHC-ylure de phosphonium **VII** en version phénylimidazole. Enfin l'angle dièdre entre les fragments naphthyle et benzimidazole reste très inférieur à 90° ($P1^+-C-C-N2-C1-N1 = 57,63^\circ$).

La solution mère dans le THF du mélange de deux diastéréoisomères **7a** et **7b** enrichie en **7b** (**7a:7b** = 1:9) a ensuite été évaporée, puis le solide résiduel recristallisé dans un mélange hexane-dichlorométhane. Des monocristaux de couleur marron correspondant majoritairement au second diastéréoisomère **7b** ont été alors obtenus P.F. = 201-203 ; $[\alpha]_D^{23} = +98^\circ$; ($c = 1,0$; $CHCl_3$). L'analyse par RMN multi-noyaux, en particulier la RMN ^{31}P indique que le diastéréoisomère **7b** ($\delta = +33,57 \text{ ppm}$) présente une pureté de l'ordre de 95 %. Une étude par diffraction des rayons X permet de confirmer que la configuration absolue (*aS*, *SC*) du ligand NHC-ylure de phosphonium **7b** (paramètre de Flack : -0,026(14)) est différente de celle de **7a** (Figure 9).

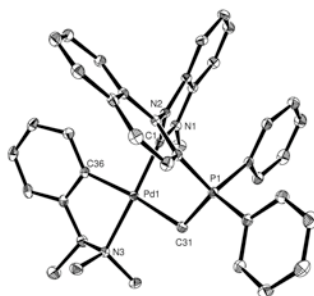


Figure 9. Diagramme ORTEP de la structure du diastéréoisomère **7b** déterminée par DRX.

Comme dans l'isomère **7a**, l'atome de palladium (II) de **7b** adopte une géométrie quasi-plan carrée ($C1-Pd1-N3 = 167,87(7)$ et $C31-Pd1-C36 = 170,42(8)^\circ$). Le palladacycle à sept chaînons présente également une conformation bateau, maintenue par une interaction de type π -stacking ($C1-C_{\text{ipso(phényle)}} = 3,091 \text{ \AA}$). Les longueurs de liaison ($C1-Pd = 1,9394(19)$, $C31-Pd1 = 2,156(2)$ et $C31-P1 = 1,739(2) \text{ \AA}$) (Tableau 5) sont analogues à celle de **7a** avec un angle dièdre entre les fragments naphthyle et benzimidazole toujours très inférieur à 90° ($P1^+-C-C-N2-C1-N1 = 59,50^\circ$).

La faible valeur de l'angle dièdre dans les deux diastéréoisomères **7a,b**, par exemple par rapport au BINAP où elle est proche de 90° , est due à la diminution de l'angle endocyclique au niveau de l'atome d'azote pontant ($110,5-110,73^\circ$) qui permet en effet au groupement naphthyle de s'éloigner du cycle benzimidazole, induisant une plus faible répulsion stérique entre les deux atomes d'hydrogène du squelette carboné. Par ailleurs, les groupements méthyles du centre asymétrique de l'amine chirale et du fragment benzimidazole sont positionnés en *syn* pour l'isomère **7a** ($d_{C\dots C} = 4,145 \text{ \AA}$) et en *anti* pour l'isomère **7b** ($d_{C\dots C} = 6,109 \text{ \AA}$) par rapport au plan $C1-Pd-N3$.

III. 3. Décomplexation de l'auxiliaire chirale après dédoublement.

L'objectif premier étant d'obtenir un complexe de type NHC-ylure de phosphonium énantiomériquement pur où l'axe atropochiral C-N est la seule unité stéréogénique, la dernière étape consistait à enlever l'amine chirale. Dans la bibliographie, le dédoublement de ligands bidentes (P, P; P, As; P, N;) par la méthode que nous avons employée, utilisent généralement un acide fort (HCl) pour décomplexer la copule chirale et éventuellement la recycler. Le produit résultant de cette décomplexation est un complexe de palladium possédant deux ligands chlorures.^{17c-i} Cette méthode n'a cependant jamais été décrite sur des

ligands carbonés, et la question qui se pose *a priori* est la stabilité des deux liaisons C-Pd en présence d'un tel acide, la liaison Pd-C du phényl ortho-métallé étant elle hydrolysée.

Les diastéréoisomères **7a** et **7b** ont été ainsi traités par une solution d'HCl concentré (37 %) dans le dichlorométhane à température ambiante. Après 12 heures de réaction et purification par recristallisation dans un mélange CH₂Cl₂/Et₂O à -20°C, les deux complexes énantiomères **8a** et **8b** attendus ont été obtenus sous forme de cristaux blanc avec des rendements de 82 % et 74 % respectivement. Le premier résultat remarquable est donc la stabilité des deux liaisons C-Pd (C_{sp2}-Pd et surtout C_{sp3}-Pd) qui sont résistantes aux conditions acides (Schéma 22).

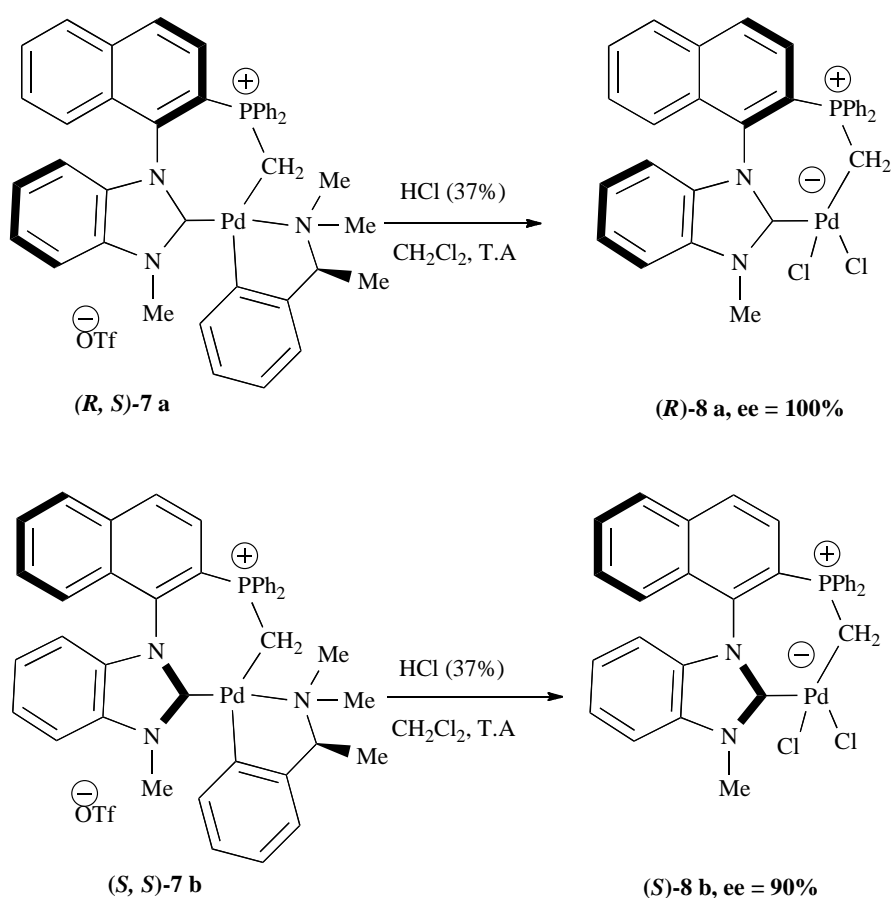


Schéma 22. Décomplexation de l'amine chirale des diastéréoisomères **7a** et **7b** par l'acide hydrochloridrique.

En RMN ³¹P, les deux énantiomères **8a** et **8b** résonnent à $\delta = + 33,01$ ppm. Par ailleurs, la présence de la fonction ylure liée au palladium est confirmée en RMN ¹³C par l'existence d'un doublet à $\delta = -5,4$ ppm ($J_{PC} = 42,7$ Hz), et en RMN ¹H par celle de deux doublets de doublet à $\delta = + 3,06$ ppm ($J_{HH} = 13,6$ et $J_{PH} = 7,2$ Hz) et à $\delta = + 2,23$ ppm ($J_{HH} = 13,6$ et $J_{HP} =$

6,1 Hz). Une étude par diffraction des rayons X a été réalisée dans le cas de l'énantiomère **8a** permettant de déterminer exactement sa structure à l'état solide (Figure 10).

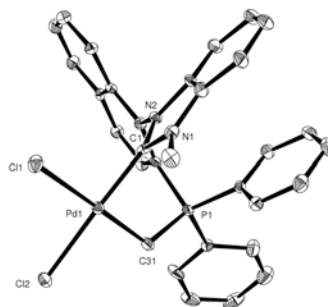


Figure 10. Diagramme ORTEP de la structure du diastéréoisomère **8b** déterminée par DRX.

Cette structure a permis de confirmer la configuration absolue de l'énantiomère (*R*)-**8a** (paramètre de Flack : 0,01(3)), dérivé du diastéréoisomère (*R, S*)-**7a**.

Le complexe NHC-ylure de phosphonium **8a** présente une structure zwitterionique de type palladate, dans laquelle la charge positive du fragment phosphonium est compensée en β par une charge négative localisée sur l'atome de palladium. Comme dans tous les complexes précédents, le centre métallique adopte une géométrie plan carrée, la conformation du palladacycle à sept chaînons étant en forme de « bateau ». Une interaction faible de type π -stacking est également observée ($C1-C_{\text{ipso(phenyl)}} \approx 3,182 \text{ \AA}$). Notons que l'angle dièdre reste très inférieur à 90° ($P1^+C-C-N2-C1-N1$: **8a** $\approx 64,10^\circ$), avec des longueurs de liaison classiques ($C1-Pd = 1,951(7)$, et $C31-P1 = 1,768(7) \text{ \AA}$) (Tableau 5).

Cependant le remplacement du ligand C,N-électro-donneur du complexe **7a** par des ligands chlorures dans le complexe **8a** entraîne une diminution de la longueur de la liaison $C_{\text{ylure}}-Pd$ de $0,11 \text{ \AA}$. En fait, l'électronégativité des deux atomes de chlore stabilise la séparation de charge dans le complexe **8a** ; les liaisons $Pd-Cl$ sont en effet plus longues (**8a** : $Pd-Cl1 = 2,3812(18)$; $Pd-Cl2 = 2,3824(17) \text{ \AA}$) que celles observées dans un complexe neutre analogue de BIMINAP.

Tableau 5. Comparaison des données d'analyses obtenues par diffraction des rayons X dans les complexes **7a**, **7b**, et **8a**. Les longueurs de liaisons sont données en \AA et les angles en $^\circ$.

	7a	7b	8a
C1-N1	1,350(3)	1,348(2)	1,355(9)
C1-N2	1,364(2)	1,361(2)	1,367(8)
C1-Pd1	1,954(2)	1,9394(19)	1,951(7)
C31-Pd1	2,155(2)	2,156(2)	2,045(7)
C31-P1	1,740(2)	1,739(2)	1,768(7)
C36-Pd1	2,021(2)	2,015(2)	
N3-Pd1	2,1506(17)	2,1319(16)	
C1-Pd1-N3	168,20(7)	167,87(7)	
P1 ⁺ C-C-N2-C1-N1	57,63	59,5	64,10
Angle dièdre			

Le complexe **8a** est énantiomériquement pur car obtenu à partir du diastéréoisomère **7a** lui-même *a priori* diastéréomériquement pur. Le pouvoir rotatoire de l'échantillon **8a** correspond donc au pouvoir rotatoire maximum $[\alpha]_D^{23} = -64,9^\circ \approx [\alpha]_{\max}^{23}$. Cette valeur nous permet ainsi de déterminer l'excès énantiomérique du complexe **8b** à partir de la valeur mesurée du pouvoir rotatoire $[\alpha]_D^{23} = -58,6^\circ$. Le rapport de cette valeur à la valeur $[\alpha]_{\max}$ obtenue pour **8a** indique un e.e de 90 % ce qui est en parfait accord avec l'e.d de 90 % de l'échantillon du précurseur **7b** utilisé.

Notons que nous avons pu obtenir également des monocristaux de l'énantiomère **8b** dans un mélange CH₂Cl₂/Et₂O, permettant ainsi de confirmer sa structure. Cependant la qualité médiocre de ces cristaux due probablement à la présence des deux énantiomères dans la maille n'a pas permis d'accéder à toutes les données géométriques.

IV. Applications en catalyse.

Dans un but de valorisation, le complexe de palladium(II) à ligand NHC-ylure de phosphonium **8a** a été testé en tant que possible catalyseur d'une réaction de couplage C-C de type Suzuki.

IV.1. Rappels bibliographiques.

Le bilan de la réaction de Suzuki-Miyaura est un couplage carbone-carbone entre un acide ou ester boronique et un halogénure d'aryle,¹⁸ d'alkyle,¹⁹ ou pseudo halogénure (triflate d'aryle,²⁰ ou tosylate d'aryle²¹) catalysé par un complexe de palladium. De nombreux types de ligands ont été bien évidemment utilisés dans ce type de réaction (Schéma 23).

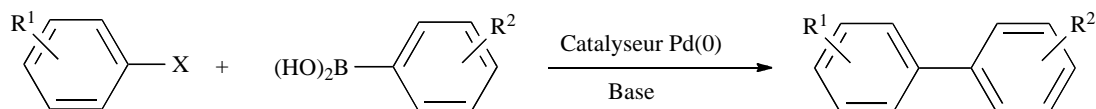
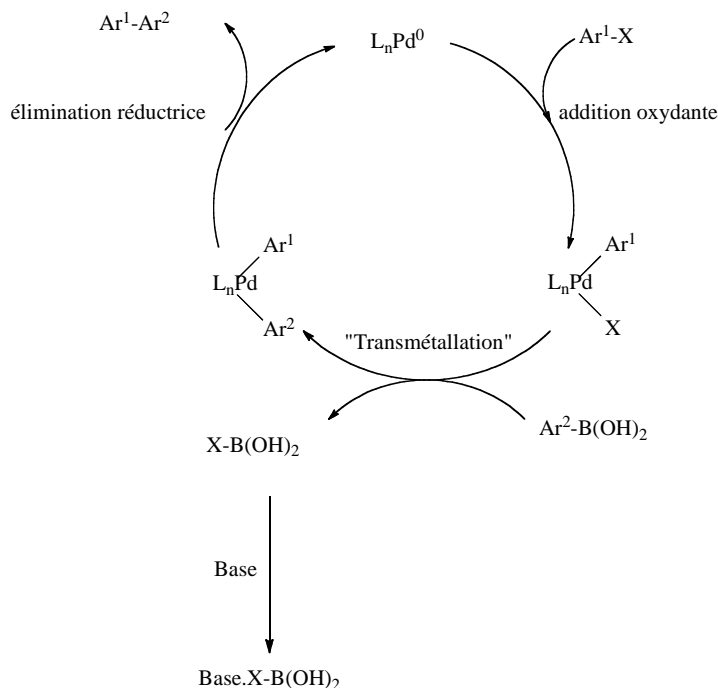


Schéma 23. Equation bilan de la réaction de type Suzuki-Miyaura.

Du point de vue du mécanisme, l'étape limitante du cycle catalytique est l'addition oxydante de l'halogénure sur le centre Pd(0). Après « transmétallation », une élimination réductrice libère le produit de couplage et régénère l'espèce métallique active (Schéma 24).



¹⁸ a) I. P. Belestkaya, A. V. Cheprakov, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 3009 ; b) N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457 ; c) A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 576, 147.

¹⁹ a) J. H. Kirchoff, M. R. Netherton, I. D. Hill, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 13662 ; b) B. Saito, G. C. fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 9602.

²⁰ N. Marion, O. Navarro, J. Mei, E. D. Stevens, N. M. Scott, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4101.

²¹ H. N. Nguyen, X. Huang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 11818.

Schéma 24. Cycle catalytique de la réaction de couplage de type Suzuki-Miyaura.

L'ampleur de l'intérêt et des applications de cette réaction est résumée par l'attribution du prix Nobel de Chimie au Prof. Suzuki en 2010. Des défis persistent cependant comme notamment :

- 1) Possibilité d'utilisation d'halogénures « bon marchés » en particulier les chlorures d'aryle.
- 2) Standardisation des conditions de réaction (température, durée...).
- 3) Diminution des taux catalytiques.
- 4) Optimisation de l'énantiosélectivité des versions asymétriques.
- 5) Généralisation au couplage Csp^3 - Csp^3 .
- 6) L'invention de nouveaux ligands du palladium est une clef essentielle pour atteindre ces objectifs.

IV.1.1 Réaction de Suzuki utilisant des ligands de type NHC.

L'efficacité des ligands NHCs dans la catalyse de couplage carbone-carbone (sp^2 - sp^2) est due aux caractéristiques suivantes : ²²

1) Les NHCs sont des ligands très fortement σ - donneurs (effet supérieur à celui des ligands de type phosphine). De ce fait, le centre métallique riche en électrons est capable d'activer facilement les liaisons carbone-halogène par addition oxydante y compris les liaisons C-Cl. ^{23,24}

2) L'encombrement stérique important des NHCs au niveau des substituants exocycliques des atomes d'azote permet de faciliter l'étape d'élimination réductrice. ²⁵

²² E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, M. G. Organ, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 2768.

²³ R. B. Bedford, C. S. J. Cazin, D. Holder, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 2283.

²⁴ a) D. J. Cardenas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 384 ; b) T. Y. Luh, M. K. Leung, K. T. Wong, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 3187.

²⁵ a) D. A. Culkin, J. F. Hartwig, *Organometallics* **2004**, 23, 3398 ; b) G. Mann, Q. Shelby, A. H. Roy, J. F. Hartwig, *Organometallics* **2003**, 22, 2775.

3) La liaison NHC-métal est une liaison très forte limitant ainsi la décomposition du catalyseur.

La réaction de Suzuki de chlorures d'aryles,²⁶ catalysée par des complexes carbéniques de palladium a été particulièrement étudiée par Nolan *et coll.* Ils ont par exemple montré que le système IPr.HCl/Pd(dba)₂ ou IMes.HCl/Pd(OAc)₂ dans le dioxane en présence de carbonate de césium à 80°C catalyse le couplage aryle-aryle avec des rendements élevés de l'ordre de 90 % (Schéma 25).

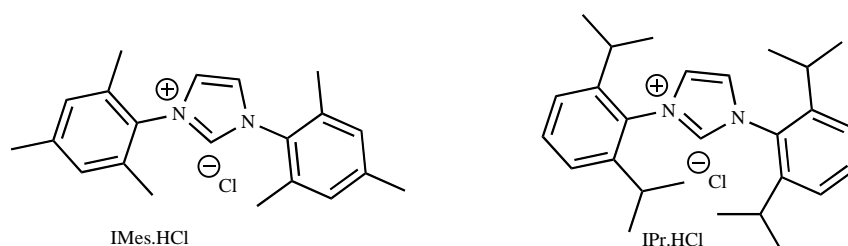


Schéma 25. Représentation des précurseurs cationiques de NHCs : IPr.HCl et IMes.HCl.

Caddick *et coll.*²⁷ ont utilisé un système catalytique similaire à celui de Nolan pour le couplage d'acides aryl boroniques avec des chlorures d'aryles. La différence principale concerne le solvant : un système biphasique méthanol/toluène, en présence de NaOMe comme base et 10 % (mol) de TBAB, permettant ainsi de réaliser le couplage à 40°C. Un NHC dit « flexible » a été élaboré par Glorius *et coll.*²⁸ et permet le couplage de chlorure d'aryle en présence de Pd(OAc)₂ et de CsF dans le THF à température ambiante (Schéma 26).

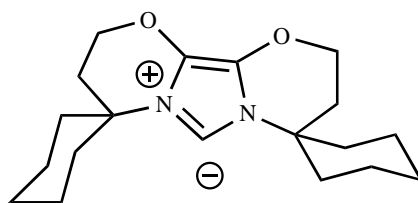


Schéma 26. Ligand NHC flexible utilisé par Glorius *et coll.* pour la réaction de Suzuki.

²⁶ G. A. Grasa, M. S. Viciu, J. Huang, C. Zhang, M. L. Trudell, S. P. Nolan, *Organometallics*, **2002**, 21, 2866.

²⁷ K. Arentsen, S. Caddick, F. G. N. Cloke, A. P. Herring, P. B. Hitchcock, *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 3511.

²⁸ G. Altenhoff, R. Goddard, C. W. Lehmann, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 3690.

Concernant la généralisation au couplage entre deux atomes de carbone sp^3 , Caddick et *coll*⁴⁸ ont rapporté que le système Pd(dba)₂/IPr.HCl dans le THF en présence de *t*BuOK et AgOTf catalyse la réaction à 40°C avec des rendements de l'ordre de 50 %. Enfin Organ et *coll*²⁹ ont décrit une réaction de couplage entre deux fragments alkyles, catalysée par un complexe NHC (PEPPSI-IPr) avec un rendement quantitatif (Schéma 27).

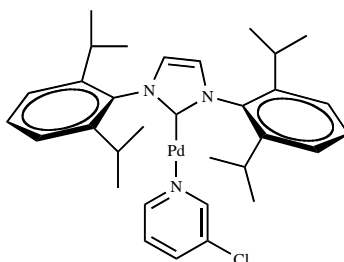


Schéma 27. Représentation d'un complexe de palladium à ligand NHC (PEPPSI-IPr) utilisé dans le couplage de Suzuki.

IV.1.2 Réaction de couplage de Suzuki en version asymétrique.

Considérant l'intérêt biologique de nombreuses molécules atropochirales comme la vancomycin,³⁰ différents auteurs se sont intéressés ainsi au couplage de Suzuki entre substrats modèles à squelette de type naphthalène (Schéma 28).

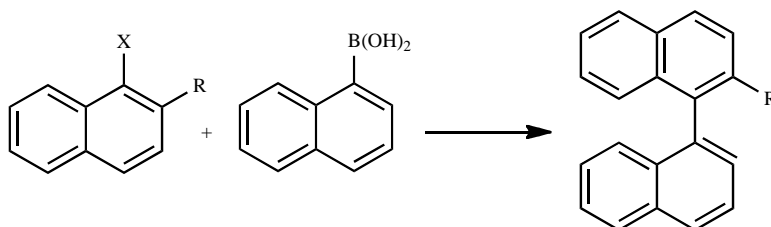


Schéma 28. Réaction de couplage de type Suzuki en version asymétrique.

Cambridge et *coll*,³¹ ont ainsi décrit le couplage entre un dérivé halogénure et un acide boronique en présence du ligand atropochiral (*R*)- ou (*S*)- BINAP avec des rendements allant de 10 à 85 % et des excès énantiomériques de 13 à 74 %.

²⁹ C. J. O'Brien, E. A. B. Kantchev, C. Valente, N. Hadei, G. A. Chass, A. C. Hopkinson, M. G. Organ, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 4743.

³⁰ K. C. Nicolaou, C. N. C. Boddy, S. Brase, N. Winssinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2097.

Lassaletta et coll³² ont ensuite utilisé un ligand chiral de type bis-hydrazone, dans le toluène, en présence de carbonate de césium, permettant d'obtenir les produits de couplage avec des rendements supérieurs (39-99 %) et des excès énantiomériques élevés (75-98 %).

Des ligands NHCs chiraux ont enfin été utilisés dans ce type de réaction par Labande et coll.³³ Les conditions optimales mises au point sont les suivantes : dans le toluène en présence de K₂CO₃, entre 40 et 70°C selon les substrats. Dans ces conditions, les rendements varient entre 0 et 93 % et les excès énantiomériques entre 2 et 42 %.

IV.2. Couplage C-C de type Suzuki catalysé par le complexe de palladium à ligand NHC-ylure de phosphonium racémique.

Une catalyse par le complexe de palladium(II) à ligand NHC-ylure de phosphonium racémique **8** a tout d'abord été envisagée.

Le bromomésitylène a été ainsi couplé avec l'acide phénylboronique dans l'acétonitrile à 80°C, en présence de Cs₂CO₃, et de 1 % mol. de complexe **8** pendant 24 heures. Le suivi de la réaction par RMN ¹H indique la disparition complète des substrats de départ et la formation quantitative du produit de couplage (Schéma 29).

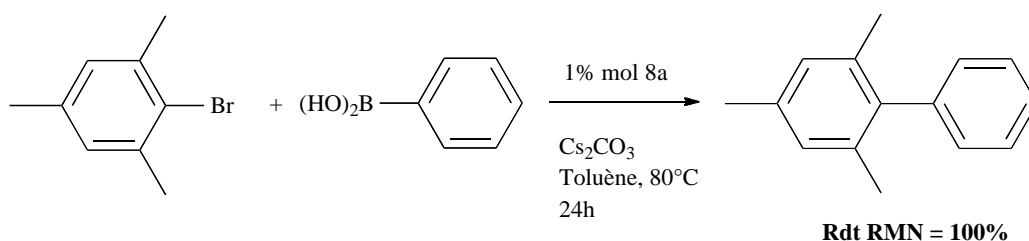


Schéma 29. Couplage de type Suzuki catalysé par le complexe **8** racémique.

IV.3. Réaction de Suzuki asymétrique catalysée par le complexe de palladium à ligand NHC-ylure de phosphonium énantiopur.

Compte tenu des résultats encourageants obtenus en version achirale, le couplage de l'*ortho*-bromo(méthyl)naphthalène et de l'acide 1-naphthylboronique a ensuite été essayé (Schéma 31). Ce couplage a été réalisé dans un mélange de solvants acétonitrile-toluène, en

³¹ A. N. Cammidge, K. V. L. Crépy, *Chem. Com.* **2000**, 1723.

³² A. Bermejo, A. Ros, R. Fernandez, J. M. Lassaletta, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 15798.

³³ N. Debono, A. Labande, E. Manoury, J. C. Daran, R. Poli, *Organometallics*, **2010**, 29, 1879.

présence de Cs_2CO_3 , et 2 % mol de complexe énantiopur (*R*)-**8a**. Comme attendu, aucune réaction n'a été observée à température ambiante. Après chauffage du milieu réactionnel à 80°C pendant 3 jours, le produit de couplage a cependant été isolé avec un rendement de 10 % et un excès énantiomérique de 5 % (déterminé par HPLC sur phase chirale).

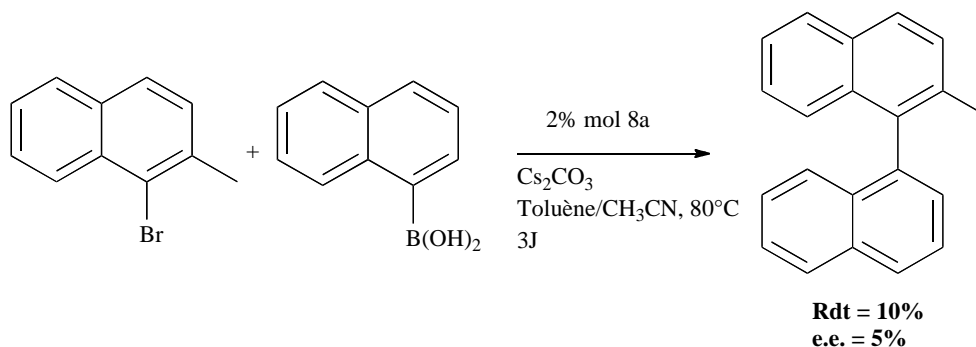


Schéma 30. Réaction de Suzuki en version asymétrique catalysée par le complexe énantiomériquement pur **8a**. L'excès énantiomérique est déterminé par HPLC sur phase chirale avec une colonne de type Chiracel OJH [(éluant : CO_2 supercritique 100 bar et 10 % de MeOH, 4 mL/min ; temps de rétention pour l'isomère *R* : 10,89 min. ; pour l'isomère *S* : 20,65 min.].

Malgré le rendement et l'excès énantiomérique faibles obtenus, ce résultat constitue le premier exemple de réaction de Suzuki catalysée par des complexes d'ylure de phosphonium. Ce travail préliminaire mérite d'être développé afin d'optimiser les conditions opératoires, mais aussi de préciser le potentiel catalytique des complexes de palladium d'ylures de phosphonium dans d'autres réactions de couplage C-C.

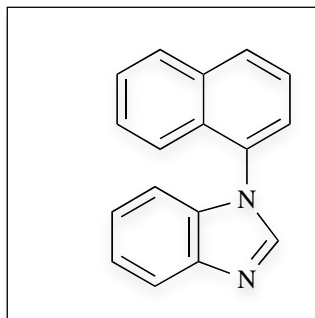
Conclusion.

Après avoir rappelé la synthèse des premiers ligands de type NHC-ylure de phosphonium et la supériorité du caractère donneur des ylure de phosphonium sur celui des NHC, la préparation et le dédoublement de complexes de palladium atropochiraux de NHC-ylure de phosphonium à squelette naphthyl-benzimidazole ont été décrits. Ces ligands ont été testés dans une réaction catalytique de couplage carbone-carbone de type Suzuki-Miyaura en version racémique, puis en version asymétrique. Les perspectives ouvertes par ces résultats méritent naturellement d'être exploitées.

Partie expérimentale

Experimental section.

1-(1-Naphthyl)-1*H*-benzimidazole 1.

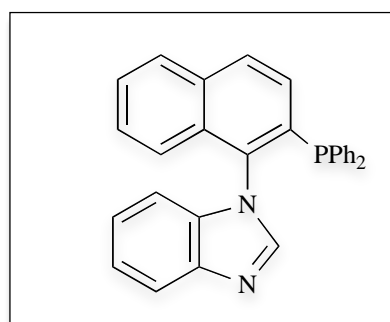


A mixture of CuI (374 mg, 10 mol %), 1,10-phenanthroline (708 mg, 20 mol %), benzimidazole (2.79 g, 23.6 mmol), and Cs₂CO₃ (13.4 g, 41.2 mmol). 1-Iodonaphthalene (5.0 g, 19.7 mmol) and DMF (20 mL) were added. The reaction mixture was stirred at 145°C. After 48 hours the suspension was cooled to room temperature, diluted with ethyl acetate and filtered through a plug of silica gel, eluting with ethyl acetate. The solution was concentrated and the resulting residue was purified by column chromatography (acetone/hexane) to provide the desired product as a yellow solid. Recrystallization at room temperature from Et₂O/pentane gave yellow crystals (3.4 g, 71%).

m.p. 114-116°C

¹H NMR (CDCl₃, 298 K): δ = 8.04 (s, 1H, H_{ar}), 7.90 (m, 3H, H_{ar}), 7.48 (m, 3H, H_{ar}), 7.29 (m, 3H, H_{ar}), 7.14 (m, 1H, H_{ar}), 6.99 (m, 1H, H_{ar}) ppm.

N-(2'-diphenylphosphanyl-1'-naphthyl)-1*H*-benzimidazole 2.



To a solution of **1** (1.0 g, 4.12 mmol) in Et₂O (110 mL) cooled to -78°C was added TMEDA (0.98 g, 8.68 mmol) and then BuLi (1.9 M in hexane, 4.60 mL, 8.68 mmol). The suspension was warmed to room temperature and stirred for 4 hours. Then after addition of chlorodiphenylphosphane (0.68 mL, 3.68 mmol) at -78°C, the solution was slowly warmed to room temperature and stirred for 2 hours. After addition of methanol (0.20 mL, 4.94 mmol), the organic layer was washed with a saturated aqueous solution of NH₄Cl (3 x 20 mL). The organic layer was then extracted with additional Et₂O (60 mL), dried over MgSO₄ and concentrated under vacuum.

Purification by chromatography on silica gel (pentane/ethyl acetate; 8/1) gave **3** as a white solid (0.55 g, 34%).

m.p. 147-151°C

¹H NMR (CDCl₃, 298 K): δ = 7.93-7.98 (m, 3H, H_{ar}), 7.76 (d, J_{PH} = 1.8 Hz, 1H, NCHN), 7.56 (m, 1H, H_{ar}), 7.30-7.41 (m, 8H, H_{ar}), 7.23-7.29 (m, 3H, H_{ar}), 7.20 (m, 2H, H_{ar}), 7.14 (m, 1H, H_{ar}), 7.08 (d, J_{HH} = 8.5 Hz, 1H, H_{ar}), 6.82 (d, J_{HH} = 8.1 Hz, 1H, H_{ar}) ppm.

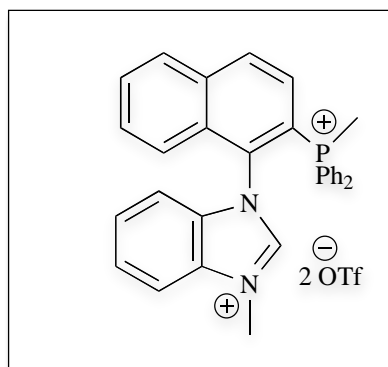
¹³C NMR (CDCl₃, 298 K): δ = 144.3 (d, J_{CP} = 2.5 Hz, NCHN), 143.0 (C), 136.6 (d, J_{CP} = 25.2 Hz, C), 136.5 (d, J_{CP} = 18.9 Hz, C), 136.2 (d, J_{CP} = 12.6 Hz, C), 135.9 (d, J_{CP} = 12.6 Hz, C), 135.6 (C), 134.4 (C), 133.9 (d, J_{CP} = 20.1 Hz, 2 CH), 133.8 (d, J_{CP} = 20.1 Hz, 2 CH), 131.1 (d, J_{CP} = 2.5 Hz, C), 129.7 (CH), 129.5 (CH), 129.3 (CH), 129.0 (CH), 128.9 (d, J_{CP} = 7.5 Hz, 2 CH), 128.5 (d, J_{CP} = 6.3 Hz, 2 CH), 128.2 (CH), 128.0 (CH), 127.7 (CH), 123.5 (CH), 122.9 (d, J_{CP} = 2.5 Hz, CH), 122.5 (CH), 120.3 (CH), 111.0 (CH) ppm.

³¹P NMR (CDCl₃): δ = -16.56 ppm.

MS (DCI/NH₃): m/z : 429 [M + H⁺].

HRMS (ES⁺): calcd for C₂₉H₂₂N₂P 429.1521; found, 429.1516.

H-MIOPIUM 3.



Methyl trifluoromethanesulfonate (0.27 mL, 2.38 mmol) was added at -78°C to a CH₂Cl₂ solution (20 mL) of **2** (0.51 g, 1.19 mmol). Then the suspension was warmed to room temperature and stirred for 12 hours. After evaporation of the solvent, the solid residue was washed with Et₂O (60 mL) affording **3** as a pale yellow solid (0.78 g, 87 %).

m.p. 115-116°C.

¹H NMR (CD₃CN, 298 K): δ = 9.34 (s, 1 H, NCHN), 8.67 (dd, J_{PH} = 1.3 Hz, J_{HH} = 8.8 Hz, 1 H, H_{ar}), 8.35 (d, J_{HH} = 8.3 Hz, 1 H, H_{ar}), 8.07 (dd, J_{HH} = 8.8 Hz, J_{PH} = 13.2 Hz, 1 H,

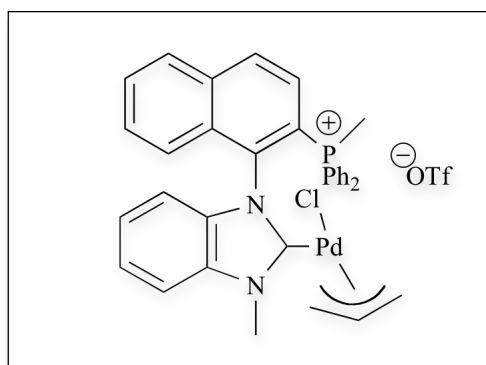
H_{ar}), 7.93 (t, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 1H, H_{ar}), 7.66-7.80 (m, 5 H, H_{ar}), 7.56-7.62 (m, 5 H, H_{ar}), 7.51-7.54 (m, 2 H, H_{ar}), 7.45-7.50 (m, 2 H, H_{ar}), 7.30 (d, $J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, 1 H, H_{ar}), 7.08 (d, $J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, 1 H, H_{ar}), 4.01 (s, 3 H, CH₃N), 2.97 (d, $J_{\text{PH}} = 13.6$, 3 H, CH₃P) ppm.

¹³C NMR (CD₃CN, 298 K): $\delta = 142.7$ (NCHN), 137.1 (d, $J_{\text{CP}} = 2.2$ Hz, C), 135.4 (d, $J_{\text{CP}} = 3.1$ Hz, CH), 135.3 (d, $J_{\text{CP}} = 3.1$ Hz, CH), 134.3 (d, $J_{\text{CP}} = 2.3$ Hz, C), 133.8 (d, $J_{\text{CP}} = 12.2$ Hz, CH), 133.2 (C), 133.1 (d, $J_{\text{CP}} = 11.3$ Hz, 2 CH), 132.9 (d, $J_{\text{CP}} = 11.2$ Hz, 2 CH), 131.6 (CH), 131.2 (C), 130.8 (d, $J_{\text{CP}} = 8.2$ Hz, C), 130.7 (CH), 130.0 (d, $J_{\text{CP}} = 13.3$ Hz, 2 CH), 129.8 (d, $J_{\text{CP}} = 13.3$ Hz, 2 CH), 129.1 (CH), 128.9 (CH), 128.3 (CH), 127.9 (d, $J_{\text{CP}} = 9.5$ Hz, CH), 122.5 (CH), 121.0 (q, $J_{\text{CF}} = 321.9$ Hz, CF₃SO₃[−]), 118.3 (d, $J_{\text{CP}} = 88.5$ Hz, C), 117.9 (d, $J_{\text{CP}} = 87.9$ Hz, C), 117.7 (d, $J_{\text{CP}} = 69.6$ Hz, C), 114.1 (CH), 113.8 (CH), 34.0 (CH₃N), 10.6 (d, $J_{\text{CP}} = 58.4$ Hz, CH₃P) ppm.

³¹P NMR (CD₃CN, 298 K): $\delta = 21.00$ ppm.

MS (ES⁺) m/z 607 [M²⁺ + OTf[−]]⁺; HRMS (ES⁺) calcd for C₃₂H₂₇N₂PSF₃O₃ 607.1432; found, 607.1496.

Phosphonio-NHC palladium allyl complex **4**.



A mixture of [Pd(allyl)Cl]₂ (0.05 g, 0.13 mmol), dication **3** (0.20 g, 0.27 mmol), and NEt₃ (0.045 mL, 0.32 mmol), was dissolved in CH₃CN (5 mL) and stirred at room temperature for 2 hours. After evaporation of the solvent, the solid residue was purified by flash chromatography on silica gel (CH₂Cl₂/acetone) affording a grey solid as a mixture (55/45) of two diastereoisomers **4a,b** (0.19 g, 91 %). Recrystallization at room temperature from CH₂Cl₂ gave **5a,b** as colorless crystals.

dec. p. 155°C.

NMR assignment: ^Amajor isomer (55 %), ^Bminor isomer (45 %).

¹H NMR (CDCl₃, 298 K): δ = 8.38 (pseudo d, J_{HH} = 8.8 Hz, 1 H, H_{ar-A}), 8.33 (pseudo d, J_{HH} = 8.8 Hz, 1 H, H_{ar-B}), 8.13 (m, 2 H, H_{ar}), 7.86 (dd, J_{PH} = 13.5 Hz, J_{HH} = 7.7 Hz, 2 H, H_{ar}), 7.75-7.81 (m, 4 H, H_{ar}), 7.68-7.74 (m, 3 H, H_{ar}), 7.51-7.64 (m, 11 H, H_{ar}), 7.48 (dd, J_{PH} = 13.5 Hz, J_{HH} = 7.8 Hz, 2 H, H_{ar}), 7.37-7.44 (m, 3 H, H_{ar}), 7.28-7.36 (m, 5 H, H_{ar}), 6.96-7.00 (m, 3 H, H_{ar-A}), 6.86 (t, J_{HH} = 7.7 Hz, 1 H, H_{ar-B}), 6.48 (d, J_{HH} = 8.2 Hz, 1 H, H_{ar-A}), 6.27 (d, J_{HH} = 8.2 Hz, 1 H, H_{ar-B}), 5.25 (m, 1 H, CH_{allyl-A}), 4.39 (m, 1 H, CH_{allyl-B}), 4.27 (s, 3 H, NCH_{3-B}), 4.16 (d, J_{HH} = 7.5 Hz, 1 H, CH_{2-A}), 4.11 (s, 3 H, NCH_{3-A}), 3.94 (d, J_{HH} = 7.5 Hz, 1 H, CH_{2-B}), 3.19 (d, J_{HH} = 13.4 Hz, 1 H, CH_{2-B}), 3.06 (d, J_{HH} = 6.4 Hz, 1 H, CH_{2-A}), 3.03 (d, J_{HH} = 6.4 Hz, 1 H, CH_{2-B}), 2.89 (d, J_{PH} = 13.7 Hz, 3 H, PCH_{3-A}), 2.83 (d, J_{HH} = 13.7 Hz, 1 H, CH_{2-A}), 2.73 (d, J_{PH} = 13.9 Hz, 3 H, PCH_{3-B}), 2.51 (d, J_{HH} = 12.1 Hz, 1 H, CH_{2-B}), 1.20 (d, J_{HH} = 12.1 Hz, 1 H, CH_{2-A}) ppm.

¹³C NMR (CDCl₃, 298 K): δ = 193.9 (NCN), 193.2 (NCN), 140.1 (d, J_{CP} = 2.9 Hz, C), 139.5 (d, J_{CP} = 3.0 Hz, C), 136.8 (d, J_{CP} = 2.1 Hz, C), 136.8 (d, J_{CP} = 2.1 Hz, C), 135.9 (C), 135.8 (C), 135.0 (CH), 134.9 (d, J_{CP} = 2.9 Hz, CH), 134.7 (d, J_{CP} = 2.9 Hz, CH), 134.1 (C), 134.0 (C), 133.5 (d, J_{CP} = 10.8 Hz, CH), 133.4 (d, J_{CP} = 10.7 Hz, CH), 133.0 (d, J_{CP} = 10.9 Hz, CH), 132.2 (d, J_{CP} = 12.6 Hz, CH), 132.0 (d, J_{CP} = 12.5 Hz, CH), 131.5 (d, J_{CP} = 12.2 Hz, C), 131.4 (d, J_{CP} = 12.3 Hz, C), 131.1 (CH), 130.9 (CH), 130.3 (d, J_{CP} = 6.0 Hz, CH), 130.2 (d, J_{CP} = 6.0 Hz, CH), 129.7 (d, J_{CP} = 13.0 Hz, CH), 129.6 (CH), 129.5 (d, J_{CP} = 13.2 Hz, CH), 129.2 (CH), 129.1 (CH), 128.2 (d, J_{CP} = 9.7 Hz, CH), 128.1 (d, J_{CP} = 9.6 Hz, CH), 124.8 (CH), 124.7 (CH), 124.6 (CH), 124.3 (CH), 123.8 (CH), 123.7 (CH), 120.9 (q, J_{CF} = 321.4 Hz, CF₃SO₃⁻), 120.4 (d, J_{CP} = 90.9 Hz, C), 120.2 (d, J_{CP} = 90.5 Hz, C), 118.1 (d, J_{CP} = 87.4 Hz, C), 118.0 (d, J_{CP} = 87.5 Hz, C), 117.9 (d, J_{CP} = 87.4 Hz, C), 117.7 (d, J_{CP} = 87.5 Hz, C), 116.5 (CH_{allyl-A}), 115.6 (CH_{allyl-B}), 111.6 (CH), 111.4 (CH), 111.1 (CH_A), 110.6 (CH_B), 75.0 (CH_{2-A}), 74.3 (CH_{2-B}), 52.7 (CH_{2-A+B}), 35.9 (NCH_{3-B}), 35.6 (NCH_{3-A}), 10.4 (d, J_{CP} = 48.3 Hz, PCH_{3-B}), 10.0 (d, J_{CP} = 47.4 Hz, PCH_{3-A}) ppm.

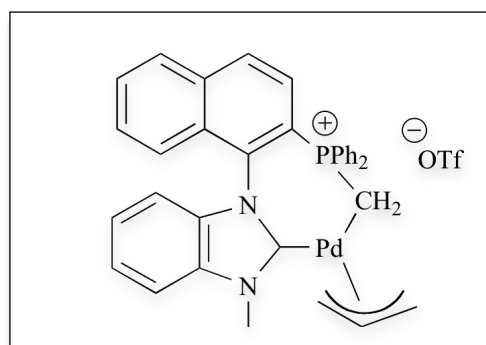
³¹P NMR (CDCl₃, 298 K): δ = ^B21.22, ^A20.92 ppm.

MS (ES⁺): m/z 641 [M]⁺.

HRMS (ES⁺): calcd for C₃₄H₃₁ClN₂PPd 641.0949; found, 641.0997.

Elemental analysis: Calcd for $C_{35}H_{31}ClN_2PPdSO_3F_3$ (1.1 CH_2Cl_2): C, 49.03; H, 3.87; N, 3.16. Found: C, 49.20; H, 3.39; N, 3.12.

NHC-phosphonium ylide palladium allyl complex **5**.



A 1/1 mixture of KHMDS (0.018 g, 0.09 mmol) and complex **4a,b** (0.072 g, 0.09 mmol) was cooled to $-78^{\circ}C$ and THF (5 mL) was added. The suspension was warmed to room temperature and stirred for 2 hours. After evaporation of the solvent, CH_2Cl_2 (20 mL) was added and the suspension was filtrated. After concentration under vacuum, the solid residue was washed with Et_2O (20 mL) affording a grey solid as a mixture of two diastereoisomers **5a,b** (60/40) (0.060 g, 88 %).

NMR assignment: ^Amajor isomer (60 %), ^Bminor isomer (40 %).

¹H NMR ($CDCl_3$, 298 K): δ = 8.09-8.17 (4 H, m, H_{ar}), 7.84-7.91 (m, 4 H, H_{ar}), 7.75-7.80 (m, 2 H, H_{ar}), 7.52-7.68 (m, 11 H, H_{ar}), 7.45 (d, J_{HH} = 8.6 Hz, 1 H, H_{ar}), 7.41 (dd, J_{HH} = 8.6 Hz, J_{PH} = 12.8 Hz, 1 H, H_{ar}), 7.34 (dd, J_{HH} = 8.7 Hz, J_{PH} = 12.8 Hz, 1 H, H_{ar}), 7.26-7.31 (m, 3 H, H_{ar}), 7.08-7.22 (m, 8 H, H_{ar}), 6.92-6.98 (m, 3 H, H_{ar}), 6.73 (d, J_{HH} = 8.2 Hz, 1 H, H_{ar}), 6.67 (d, J_{HH} = 8.3 Hz, 1 H, H_{ar}), 5.45 (m, 1 H, $CH_{allyl-A}$), 4.84 (m, 1 H, $CH_{allyl-B}$), 3.96 (dd, J_{HH} = 2.2 Hz, J_{HH} = 7.4 Hz, 1 H, CH_{2-A}), 3.85 (d, J_{HH} = 7.5 Hz, 1 H, CH_{2-A}), 3.83 (s, 3 H, NCH_{3-B}), 3.81 (dd, J_{HH} = 2.0 Hz, J_{HH} = 7.5 Hz, 1 H, CH_{2-B}), 3.68 (s, 3 H, NCH_{3-A}), 3.65 (dd, J_{HH} = 2.3 Hz, J_{HH} = 7.2 Hz, 1 H, CH_{2-B}), 2.99 (d, J_{HH} = 13.4 Hz, 1 H, CH_{2-B}), 2.83 (d, J_{HH} = 12.9 Hz, 1 H, CH_{2-B}), 2.45 (d, J_{HH} = 13.2 Hz, 1 H, CH_{2-A}), 2.42 (dd, J_{HH} = 13.3 Hz, J_{PH} = 9.2 Hz, 1 H, PCH_{2-A}), 2.25 (dd, J_{HH} = 13.3 Hz, J_{PH} = 9.1 Hz, 1 H, PCH_{2-B}), 2.20 (d, J_{HH} = 13.3 Hz, 1 H, CH_{2-A}), 1.91 (dd, J_{HH} = 13.3 Hz, J_{PH} = 9.2 Hz, 1 H, PCH_{2-B}), 1.67 (dd, J_{HH} = 13.3 Hz, J_{PH} = 8.9 Hz, 1H, PCH_{2-A}) ppm.

¹³C NMR ($CDCl_3$, 298 K): δ = 193.9 (d, J_{CP} = 7.5 Hz, NCN), 193.2 (d, J_{CP} = 7.2 Hz, NCN), 138.7 (C), 138.5 (C), 136.5 (d, J_{CP} = 2.1 Hz, C), 136.4 (d, J_{CP} = 2.1 Hz, C), 136.0 (C),

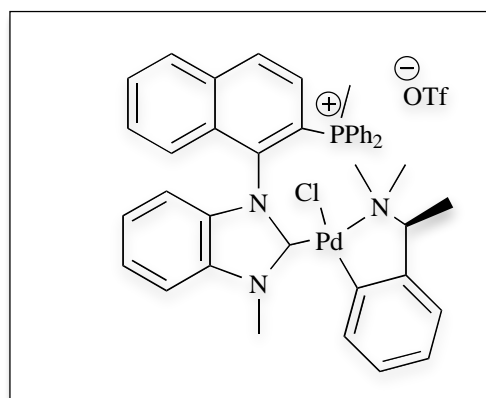
135.9 (C), 134.3 (C), 134.2 (C), 133.3 (d, $J_{\text{CP}} = 2.9$ Hz, CH), 133.3 (d, $J_{\text{CP}} = 3.5$ Hz, CH), 132.5-132.6 (m, CH), 130.4 (d, $J_{\text{CP}} = 12.3$ Hz, CH), 130.2 (d, $J_{\text{CP}} = 12.2$ Hz, CH), 130.1 (CH), 130.0 (CH), 129.5-129.8 (m, CH), 129.1 (CH), 129.0 (CH), 128.9 (CH), 128.8-128.0 (m, CH), 127.2 (d, $J_{\text{CP}} = 69.4$ Hz, C), 127.1 (d, $J_{\text{CP}} = 69.6$ Hz, C), 124.3 (CH), 123.9 (CH), 123.6 (CH), 123.5 (CH), 122.7 (d, $J_{\text{CP}} = 92.0$ Hz, C), 122.6 (d, $J_{\text{CP}} = 92.2$ Hz, C), 121.1 (q, $J_{\text{CF}} = 320.8$ Hz, CF_3SO_3^-), 121.0 (d, $J_{\text{CP}} = 91.9$ Hz, C), 120.9 (d, $J_{\text{CP}} = 91.5$ Hz, C), 118.3 ($\text{CH}_{\text{allyl-A-B}}$), 112.2 (CH), 110.9 (CH), 110.8 (CH), 63.5 ($\text{CH}_{2\text{-B}}$), 61.9 ($\text{CH}_{2\text{-A}}$), 58.7 ($\text{CH}_{2\text{-A}}$), 57.5 ($\text{CH}_{2\text{-B}}$), 35.4 ($\text{NCH}_{3\text{-B}}$), 35.3 ($\text{NCH}_{3\text{-A}}$), -10.5 (d, $J_{\text{CP}} = 37.0$ Hz, $\text{PCH}_{2\text{-A}}$), -10.6 (d, $J_{\text{CP}} = 37.0$ Hz, $\text{PCH}_{2\text{-B}}$) ppm.

^{31}P NMR (CDCl_3 , 298 K): $\delta = ^{\text{A}}35.02, ^{\text{B}}34.99$ ppm.

MS (ES^+): m/z 603 $[\text{M}]^+$.

HRMS (ES^+): calcd for $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{PPd}$ 603.1194; found, 603.1188.

Phosphonio NHC palladium complex 6.



A mixture of (+)-di- μ -chloro-bis{2-[1-(dimethylamino)ethyl]phenyl-*C,N*}-dipalladium-(*S*) (0.32 g, 0.56 mmol), dication **3** (0.84 g, 1.11 mmol), and NEt_3 (0.19 mL, 1.33 mmol), was dissolved in CH_3CN (40 mL) and stirred at room temperature for 12 hours. After evaporation of the solvent, the crude residue was washed with water (40 mL). Then the organic layer extracted with CH_2Cl_2 (40 mL) was dried over anhydrous MgSO_4 . After evaporation of the solvent, and recrystallization from $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Et}_2\text{O}$ at -20°C , a pale yellow solid **6 a,b** was obtained as a mixture of two diastereoisomers (50/50) (0.86 g, 86 %).

^1H NMR (CDCl_3 , 298 K): $\delta = 8.36$ (dd, $J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, $J_{\text{PH}} = 1.5$ Hz, 1 H, H_{ar}), 8.33 (dd, $J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz, $J_{\text{PH}} = 1.5$ Hz, 1 H, H_{ar}), 8.06 (d, $J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, 1 H, H_{ar}), 8.03 (d, $J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, 1 H, H_{ar}), 7.81-7.88 (m, 5 H, H_{ar}), 7.72-7.77 (m, 4 H, H_{ar}), 7.49-7.67 (m, 15 H, H_{ar}), 7.39-

7.45 (m, 6 H, H_{ar}), 7.17 (d, $J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, 1 H, H_{ar}), 7.08 (t, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 1 H, H_{ar}), 6.94-7.01 (m, 3 H, H_{ar}), 6.79-6.84 (m, 4 H, H_{ar}), 6.72 (t, $J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 1 H, H_{ar}), 6.68 (br s, 1 H, H_{ar}), 6.16-6.24 (m, 3 H, H_{ar}), 4.48 (s, 3 H, NCH₃), 4.20 (s, 3 H, NCH₃), 3.31-3.37 (m, 2 H, CHCH₃), 2.63 (s, 3 H, CH₃NPd), 2.61 (d, $J_{\text{PH}} = 16.8$ Hz, 3 H, CH₃P), 2.48 (d, $J_{\text{PH}} = 13.5$ Hz, 3 H, CH₃P), 2.42 (s, 3 H, CH₃NPd), 2.20 (s, 3 H, CH₃NPd), 1.90 (s, 3 H, CH₃NPd), 1.63 (d, $J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, 3 H, CH₃CH), 0.52 (d, $J_{\text{HH}} = 6.4$, 3 H, CH₃CH) ppm.

¹³C NMR (CDCl₃, 298 K): δ = 189.8 (NCN), 187.9 (NCN), 154.4 (C), 153.7 (C), 148.4 (C), 139.4 (d, $J_{\text{CP}} = 2.7$ Hz, C), 139.1 (d, $J_{\text{CP}} = 2.9$ Hz, C), 136.7 (d, $J_{\text{CP}} = 2.5$ Hz, C), 136.7 (d, $J_{\text{CP}} = 2.6$ Hz, C), 135.8 (C), 135.6 (C), 135.0 (d, $J_{\text{CP}} = 2.9$ Hz, CH), 134.9 (CH), 134.8 (CH), 134.2 (C), 134.1 (C), 133.6 (d, $J_{\text{CP}} = 10.9$ Hz, CH), 133.0 (d, $J_{\text{CP}} = 10.1$ Hz, CH), 131.8 (d, $J_{\text{CP}} = 12.4$ Hz, CH), 131.5 (d, $J_{\text{CP}} = 12.7$ Hz, CH), 131.4 (d, $J_{\text{CP}} = 9.0$ Hz, C), 131.0 (d, $J_{\text{CP}} = 8.8$ Hz, C), 130.7 (CH), 130.5 (CH), 130.4 (br d, $J_{\text{CP}} = 10.4$ Hz, CH), 130.3 (br d, $J_{\text{CP}} = 10.4$ Hz, CH), 130.2 (d, $J_{\text{CP}} = 13.0$ Hz, CH), 130.1 (d, $J_{\text{CP}} = 12.9$ Hz, CH), 128.3 (d, $J_{\text{CP}} = 6.0$ Hz, CH), 128.2 (d, $J_{\text{CP}} = 5.5$ Hz, CH), 128.1 (CH), 128.0 (CH), 127.9 (CH), 126.2 (CH), 126.0 (CH), 125.9 (CH), 125.6 (CH), 124.9 (CH), 124.8 (CH), 124.4 (CH), 124.3 (CH), 124.2 (CH), 124.0 (CH), 122.7 (CH), 122.6 (CH), 121.4 (d, $J_{\text{CP}} = 88.1$ Hz, C), 120.9 (q, $J_{\text{CF}} = 321.1$ Hz, CF₃SO₃⁻), 118.1 (d, $J_{\text{CP}} = 88.4$ Hz, C), 117.6 (d, $J_{\text{CP}} = 87.7$ Hz, C), 112.0 (CH), 111.7 (CH), 110.3 (CH), 74.9 (CHCH₃), 74.4 (CHCH₃), 50.3 (CH₃NPd), 49.9 (CH₃NPd), 46.4 (CH₃NPd), 46.1 (CH₃NPd), 37.0 (CH₃N), 36.5 (CH₃N), 23.6 (CH₃CH), 21.2 (CH₃CH), 9.4 (d, $J_{\text{CP}} = 54.9$ Hz, CH₃P), 9.2 (d, $J_{\text{CP}} = 54.9$ Hz, CH₃P) ppm.

³¹P NMR (CDCl₃, 298 K): δ = 21.82, 21.80 ppm.

MS (ES⁺): m/z 746 [M]⁺.

HRMS (ES⁺): calcd for C₄₁H₄₀ClN₃PPd 746.1689; found, 746.1761.

7a:

Optical rotation: $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = -92^{\circ}$, $c = 1.0$ in CHCl_3 .

108

^{13}C NMR (CD_3CN , 298 K): δ = 187.6 (d, J_{CP} = 3.7 Hz, NCN), 157.8 (d, J_{CP} = 2.2 Hz, C), 152.2 (C), 138.6 (d, J_{CP} = 1.3 Hz, C), 136.5 (d, J_{CP} = 2.0 Hz, C), 135.7 (CH), 135.4 (C), 134.3 (C), 133.1 (d, J_{CP} = 2.7 Hz, CH), 132.7 (d, J_{CP} = 9.6 Hz, CH), 132.1 (d, J_{CP} = 2.8 Hz, CH), 130.1 (d, J_{CP} = 12.1 Hz, CH), 129.9 (CH), 129.7 (d, J_{CP} = 9.5 Hz, CH), 129.4 (d, J_{CP} = 11.2 Hz, CH), 129.4 (d, J_{CP} = 8.2 Hz, C), 129.0 (CH), 128.8 (CH), 128.3 (d, J_{CP} = 10.2 Hz, CH), 127.9 (d, J_{CP} = 67.7 Hz, C), 127.5 (d, J_{CP} = 9.8 Hz, CH), 125.2 (CH), 124.0 (CH), 123.9 (CH), 123.8 (CH), 123.7 (d, J_{CP} = 92.7 Hz, C), 123.3 (CH), 121.9 (CH), 121.9 (d, J_{CP} = 89.9 Hz, C), 120.9 (q, J_{CF} = 321.1 Hz, CF_3SO_3^-), 112.5 (CH), 110.7 (CH), 77.4 (CHCH_3), 49.9 (CH_3NPd), 46.6 (CH_3NPd), 35.2 (CH_3N), -0.1 (d, J_{CP} = 20.7 Hz, CH_2P) ppm.

^{31}P NMR (CD_3CN , 298 K): δ = 33.17 ppm.

7b:

m.p 201-203°C.

Optical rotation: $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = +98^\circ$, c = 1.0 in CHCl_3 .

^1H NMR (CD_3CN , 298 K): δ = 8.25 (dd, J_{HH} = 8.6 Hz, J_{PH} = 2.1 Hz, 1 H, H_{ar}), 8.19 (d, J_{HH} = 8.4 Hz, 1 H, H_{ar}), 7.97-8.03 (m, 2 H, H_{ar}), 7.70-7.85 (m, 2 H, H_{ar}), 7.55-7.68 (m, 3 H, H_{ar}), 7.51 (dd, J_{HH} = 8.7 Hz, J_{PH} = 12.5 Hz, 1 H, H_{ar}), 7.36 (dd, J_{HH} = 7.6 Hz, J_{PH} = 12.2 Hz, 2 H, H_{ar}), 7.28 (t, J_{HH} = 7.7 Hz, 2 H, H_{ar}), 7.17-7.27 (m, 3 H, H_{ar}), 7.08 (m, 1 H, H_{ar}), 6.91-6.93 (m, 2 H, H_{ar}), 6.84 (m, 1 H, H_{ar}), 6.81 (d, J_{HH} = 8.1 Hz, 1 H, H_{ar}), 6.66 (m, 1 H, H_{ar}), 6.32 (d, J_{HH} = 7.2 Hz, 1 H, H_{ar}), 4.10 (q, J_{HH} = 6.6 Hz, 1 H, CHCH_3), 3.87 (s, 3 H, NCH_3), 2.96 (s, 3 H, CH_3NPd), 2.32 (s, 3 H, CH_3NPd), 1.60 (dd, J_{HH} = 12.5 Hz, J_{PH} = 11.2 Hz, 1 H, CH_2P), 1.27 (dd, J_{HH} = 12.5 Hz, J_{PH} = 13.5 Hz, 1 H, CH_2P), 1.15 (d, J_{HH} = 6.6 Hz, 3 H, CH_3CH) ppm.

^{13}C NMR (CD_3CN , 298 K): δ = 188.2 (d, J_{CP} = 3.8 Hz, NCN), 158.5 (d, J_{CP} = 2.3 Hz, C), 153.3 (C), 138.7 (d, J_{CP} = 1.4 Hz, C), 136.5 (d, J_{CP} = 1.2 Hz, C), 135.5 (C), 135.1 (CH), 134.3 (C), 133.1 (d, J_{CP} = 3.7 Hz, CH), 132.6 (d, J_{CP} = 9.5 Hz, CH), 132.2 (d, J_{CP} = 2.8 Hz, CH), 130.0 (d, J_{CP} = 12.2 Hz, CH), 129.8 (CH), 129.7 (d, J_{CP} = 9.4 Hz, CH), 129.4 (d, J_{CP} = 8.1 Hz, CH), 129.3 (d, J_{CP} = 8.8 Hz, C), 128.9 (CH), 128.7 (CH), 128.3 (d, J_{CP} = 10.2 Hz,

CH), 127.8 (d, $J_{CP} = 75.4$ Hz, C), 127.6 (d, $J_{CP} = 12.1$ Hz, CH), 125.5 (CH), 124.0 (d, $J_{CP} = 92.5$ Hz, C), 123.9 (CH), 123.8 (CH), 123.7 (CH), 123.3 (CH), 122.7 (CH), 121.7 (d, $J_{CP} = 89.2$ Hz, C), 120.8 (q, $J_{CF} = 321.1$ Hz, CF_3SO_3^-), 112.5 (CH), 110.8 (CH), 74.4 (CHCH₃), 49.0 (CH₃NPd), 43.8 (CH₃NPd), 35.3 (CH₃N), -0.4 (d, $J_{CP} = 33.5$ Hz, CH₂P) ppm.

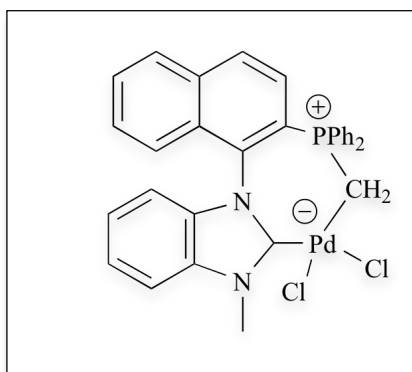
^{31}P NMR (CD_3CN , 298 K): $\delta = 33.57$ ppm.

7a,b:

MS (ES^+): m/z 710 $[\text{M}]^+$.

HRMS (ES^+): calcd for $\text{C}_{41}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{PPd}$ 710.1931; found, 710.1955.

NHC- phosphonium ylide palladium complex 8a,b.



A solution of pure complex **7a** (0.16 g, 0.18 mmol) or **7b** (95% purity, 0.11 g, 0.13 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) was treated with concentrated hydrochloric acid (2.5 eq. mol, 37%) for 12 hours. After addition of an aqueous solution of NH_4Cl (10 mL), the organic phase was extracted and dried over anhydrous MgSO_4 affording quantitatively **8a** or **8b** as white solids. Recrystallization

from $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ at -20°C afforded **8a** (0.097 g, 82%) or **8b** (0.060 g, 74%) as colorless crystals. Assuming that no ligand enantiomerization occurred from **7a** and **7b**, enantiomerically pure **8a** was thus obtained, while **8b** was obtained in 90% ee: this is confirmed by optical rotation measurements at 23°C .

8 a:

m.p. 290-292°C

Optical rotation: $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = -64.9^\circ$, $[\alpha]_{578}^{23} = -68.6^\circ$, $[\alpha]_{546}^{23} = -78.4^\circ$, $[\alpha]_{436}^{23} = -132.3^\circ$, $c = 0.3$, CHCl_3 , (both samples satisfied the Biot law with $R > 0.999$).

8 b:

m.p. 290-291 °C.

Optical rotation: $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = +58.6^\circ$, $[\alpha]_{578}^{23} = +62.6^\circ$, $[\alpha]_{546}^{23} = +72.1^\circ$, $[\alpha]_{436}^{23} = +122.1^\circ$
; $c = 0.3$, CHCl_3 , (both samples satisfied the Biot law with $R > 0.999$).

^1H NMR (CDCl_3 , 298 K): $\delta = 8.23$ (d, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 1 H, H_{ar}), 8.18 (d, $J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, 1 H, H_{ar}), 7.70-7.76 (m, 4 H, H_{ar}), 7.58-7.64 (m, 3 H, H_{ar}), 7.52 (m, 1 H, H_{ar}), 7.10-7.24 (m, 5 H, H_{ar}), 7.04-7.07 (m, 2 H, H_{ar}), 6.95 (brs, 2 H, H_{ar}), 6.54 (d, $J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 1 H, H_{ar}), 4.26 (s, 3 H, NCH_3), 3.06 (dd, $J_{\text{HH}} = 13.6$ Hz, $J_{\text{PH}} = 7.2$ Hz, 1 H, CH_2P), 2.23 (dd, $J_{\text{HH}} = 13.6$ Hz, $J_{\text{PH}} = 6.1$ Hz, 1 H, CH_2P) ppm.

^{13}C NMR (CDCl_3 , 298 K): $\delta = 177.6$ (brs, NCN), 138.7 (C), 136.9 (d, $J_{\text{CP}} = 2.1$ Hz, C), 135.0 (C), 134.5 (C), 133.8 (d, $J_{\text{CP}} = 2.5$ Hz, CH), 132.8 (d, $J_{\text{CP}} = 9.3$ Hz, CH), 132.7 (CH), 130.5 (d, $J_{\text{CP}} = 12.2$ Hz, CH), 130.3 (CH), 129.8 (d, $J_{\text{CP}} = 11.5$ Hz, CH), 129.7 (d, $J_{\text{CP}} = 9.1$ Hz, CH), 129.3 (CH), 129.0 (CH), 128.0 (d, $J_{\text{CP}} = 12.0$ Hz, CH), 127.4 (d, $J_{\text{CP}} = 9.9$ Hz, CH), 124.5 (CH), 124.1 (CH), 123.4 (d, $J_{\text{CP}} = 74.6$ Hz, C), 123.1 (CH), 120.6 (d, $J_{\text{CP}} = 91.4$ Hz, C), 119.3 (d, $J_{\text{CP}} = 87.6$ Hz, C), 112.1 (CH), 110.5 (CH), 35.8 (CH_3N), -5.4 (d, $J_{\text{CP}} = 42.7$ Hz, CH_2P) ppm.

^{31}P NMR (CDCl_3 , 298 K): $\delta = 33.01$ ppm.

MS (FAB^+): m/z 599 $[\text{M} - \text{Cl}]^+$.

HRMS (ES^+): calcd for $\text{C}_{33}\text{H}_{28}\text{ClN}_3\text{PPd}$ 638.0754; found, 638.0649 $[\text{M} - \text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{CN}]^+$.

CHAPITRE III

Synthèse, chimie de coordination et applications en catalyse de diphosphines atropochirales neutres et cationiques « pauvres en électrons »

CHAPITRE III

Synthèse, chimie de coordination et applications en catalyse de diphosphines atropochirales neutres et cationiques « pauvres en électrons »

Ce dernier chapitre est consacré à l'étude de diphosphines neutres et cationiques (amidiniophosphines) à squelette atropochiral. Après avoir envisagé la synthèse, la chimie de coordination et les applications en catalyse de ces ligands en série achirale ou racémique. Le dédoublement de la diphosphine neutre (BIMINAP) est abordé par la méthode des complexes de palladium(II) chiraux. L'utilisation de ces ligands chiraux en catalyse asymétrique d'allylation de Tsuji-Trost sera ensuite détaillée.

Nous verrons aussi que les amidiniophosphines peuvent être décrites comme des systèmes donneur-accepteur de type NHC-phosphénium avec la présence d'une liaison dative carbone→phosphore. L'accès à de nouveaux ligands atropochiraux chélatants de type NHC-phosphine *via* la dégradation de complexes de palladium(II) de ces phosphines cationiques sera décrite.

I. Diphosphines atropochirales neutres et cationiques.

En 1980, R. Noyori et H. Takaya ont rapporté la synthèse et le dédoublement optique de la BINAP **A** (BINAP = 2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl), une diphosphine atropochirale (chiralité axiale) de symétrie C_2 qui a donné lieu à de multiples applications en catalyse asymétrique.¹ L'atropochiralité peut être définie comme l'énantiomérisation résultant d'une rotation bloquée autour d'une liaison simple n'appartenant pas à un cycle. Dans le cas de la BINAP, l'atropochiralité résulte ainsi de la rotation empêchée autour de la liaison C-C reliant les deux fragments naphthyles. De nombreux ligands atropochiraux analogues de la BINAP **A** ont été ainsi conçus.²

¹ a) A. Miyashita, A. Yasuda, H. Takaya, K. Toriumi, T. Ito, T. Souchi, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7932 ; b) A. Miyashita, H. Takaya, T. Souchi, R. Noyori, *Tetrahedron*, **1984**, *40*, 1245.

² a) H. Shimizu, I. Nagasaki, T. Saito, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 5405 ; b) C. Rosini, L. Eranzini, A. Raffaelli, P. Salvadori, *Synthesis* **1992**, 503 ; c) R. Noyori, *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis*, John Wiley & Sons,

Ainsi des diphosphines atropochirales de symétrie C_2 possédant un squelette hétérobiaryle telle que la BIMIP **B** (BIMIP = 2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-bibenzimidazole) ont été décrites par Sanniccolo et *coll.* La BIMIP **B** comporte deux noyaux benzimidazoles et fût la première diphosphine décrite possédant un axe atropochiral N-N (Schéma 1),³ celle-ci est un ligand plus pauvre en électrons que son analogue entièrement carboné BINAP : leurs potentiels d'oxydations respectifs par rapport à l'ECS ($E_p(\mathbf{A}) = + 0,63 \text{ V/ECS}$) et ($E_p(\mathbf{B}) = + 1,15 \text{ V/ECS}$) confirme le caractère donneur plus faible de la BIMIP **B**.

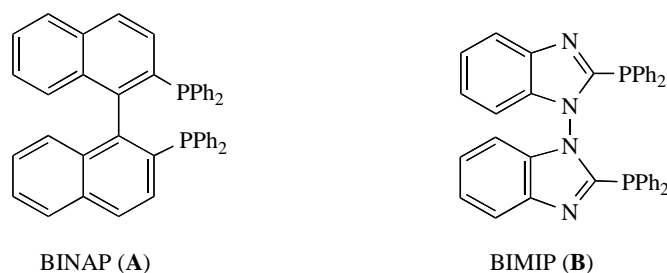


Schéma 1. Structures des diphosphines atropochirales BINAP **A** et BIMIP **B**.

Au prix de la perte de la symétrie C_2 , le ligand hybride à liaison C-N possiblement atropostéréogénique mérite d'être envisagé. Ce ligand recevant l'acronyme « BIMINAP » présenterait en effet trois caractéristiques communes avec le ligand BINAPHOS,⁴ dont les performances en catalyse asymétrique (en particulier l'hydroformylation) se sont avérées exceptionnelles (Schéma 2).

- 1- Symétrie maximale C_1 .
- 2- Atropochiralité de type biaryle.
- 3- Combinaison d'un groupement coordinant PPh_2 et d'un groupement faiblement donneur (phosphite pour la BINAPHOS ou imidazolylphosphine pour la BIMINAP).

New York, **1994**, ch. 1 ; d) H. B. Kagan in *Comprehensive Asymmetric Catalysis* (Eds. : E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto), Springer, Berlin, **1999**, vol. I, ch. 2, p. 9.

³ a) T. Benincori, E. Brenna, F. Sanniccolo, L. Trimarco, P. Antognazza, E. Cesarotti, F. Demartin, T. Pilati, G. Zotti, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 529, 445 ; G. Celentano, T. Benincori, S. Radaelli, M. Sada, F. Sanniccolo, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 644, 424 ; P. Antognazza, T. Benincori, S. Mazzoli, F. Sanniccolo, T. Pilati, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1999**, 144-146, 405.

⁴ N. Sakai, S. Mano, K. Nozaki, H. Takaya, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7033.

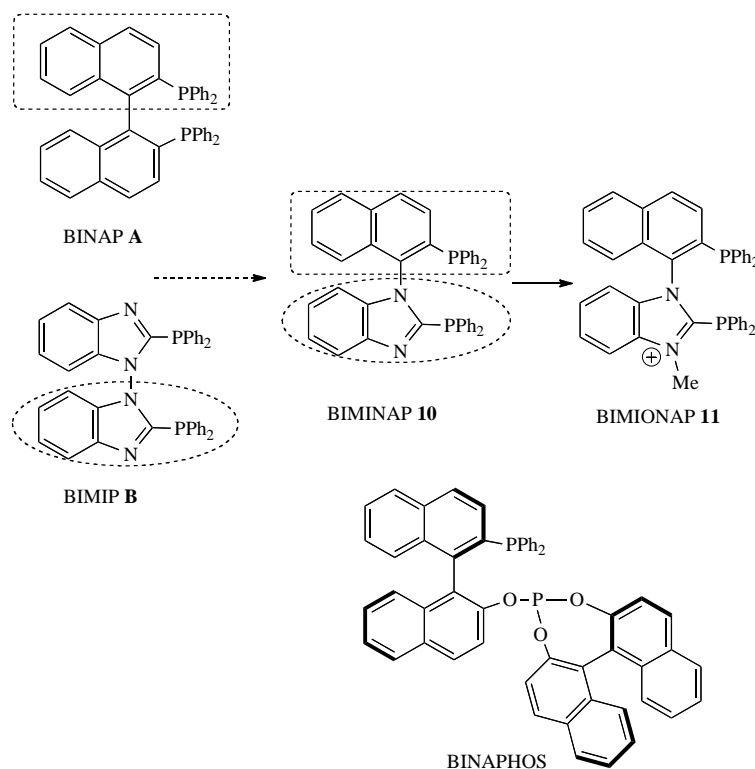


Schéma 2. Hybridation des ligands BIMIP et BINAP en BIMINAP aux caractéristiques communes au ligand BINAPHOS.

Bien que l'effet électro-attracteur du substituant imidazole de la BIMINAP ne soit que du deuxième ordre, il devrait être amplifié dans l'analogue cationique à substituant imidazolium BIMIONAP **11** dérivé du BIMINAP **10** par simple *N*-alkylation. Les phosphines cationiques en général ont été largement étudiées, et notamment en catalyse. Cependant, à l'exception de quelques rares exemples, la charge cationique reste toujours isolée de l'atome responsable de la coordination, évitant ainsi toute perturbation du centre métallique. Dans le cas de la BIMIONAP **11**, la conjugaison de la charge positive formelle avec l'atome de phosphore devrait influencer très notablement la nature du transfert électronique du ligand vers le centre métallique et donc modifier parallèlement les propriétés catalytiques des complexes correspondants. Par ailleurs, la proximité de la charge cationique plonge le métal dans un champ électrostatique pouvant fortement influencer l'approche et la réactivité de substrats lors d'étapes catalytiques. Cet environnement électrostatique est à comparer avec celui des ligands ylures de phosphonium (voir chapitre II)⁵ et plus généralement aux effets de charges

⁵ a) Y. Canac, C. Duhayon, R. Chauvin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 6313 ; b) I. Abdellah, N. Debono, C. Duhayon, R. Chauvin, *Dalton Trans.* **2009**, 7196.

gouvernant de façon déterminante les transformations se produisant dans les poches enzymatiques.

I.1 Diphosphines modèles à squelette phényl-imidazole.

Avant d'aborder la synthèse de la BIMINAP **10** à squelette naphthyl-benzimidazole son modèle à squelette phényl-imidazole est tout d'abord envisagé.

Une double déprotonation du 1-phénylimidazole par deux équivalents de *n*-BuLi dans Et₂O à -78°C suivie de l'addition de deux équivalents de ClPPh₂ a permis d'obtenir la diphosphine **23** avec un rendement de 40 %. Un produit secondaire, la triphosphine **24** a été isolé avec un rendement de l'ordre de 10 % (Schéma 3).

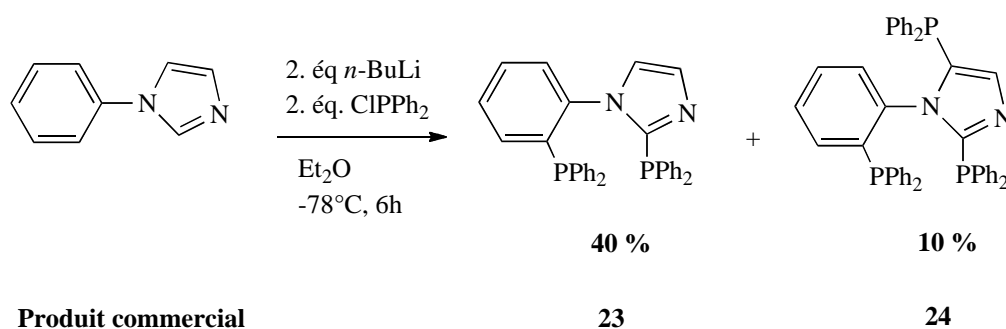


Schéma 3. Synthèse des diphosphine **23** et triphosphine **24** à squelette phényl-imidazole.

Les diphosphine **23** et triphosphine **24** ont été entièrement caractérisées par RMN multi-noyaux. En RMN ³¹P, la diphosphine **23** apparaît sous forme d'un système de type AX à $\delta = -18,02$ ppm (P-phénylène, $J_{PP} = 24,3$ Hz) et $\delta = -30,31$ ppm (P-imidazolyl, $J_{PP} = 24,3$ Hz). La triphosphine **24** résonne sous forme d'un système de type AMX plus complexe : $\delta = -19,35$ ppm (P-phénylène, $J_{PP} = 25,9$ Hz, $J_{PP} = 30,9$ Hz), $\delta = -28,09$ ppm (P-imidazolyl en C-5, $J_{PP} = 10,8$ Hz, $J_{PP} = 30,9$ Hz), $\delta = -35,17$ ppm (P-imidazolyl en C-2, $J_{PP} = 10,8$ Hz, $J_{PP} = 25,9$ Hz).

Pour les deux phosphines **23** et **24**, des monocristaux ont pu être obtenus par recristallisation dans un mélange de solvants CH₂Cl₂-pentane à température ambiante, permettant de confirmer ainsi leur structure par diffraction des rayons X (Figure 1, Tableau 1).

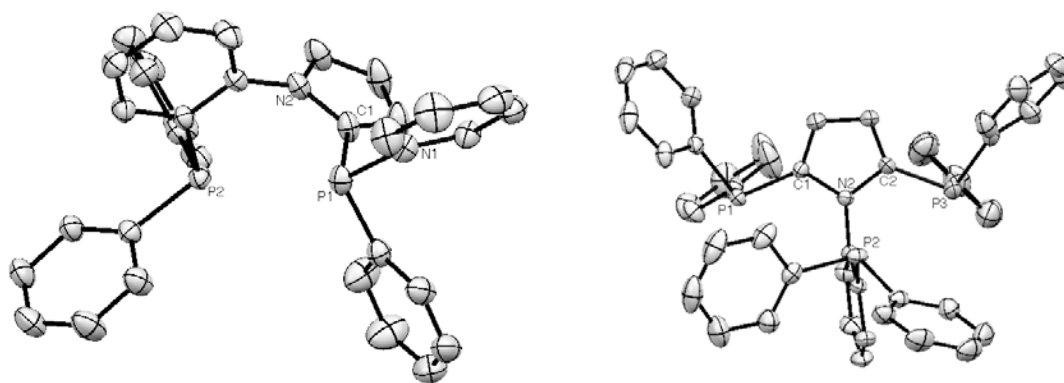


Figure 1. Diagramme ORTEP des structures des diphosphine **23** et triphosphine **24** déterminées par DRX.

La méthylation de l'atome d'azote sp^2 de la diphosphine **23** dans CH_2Cl_2 par addition d'un équivalent de MeOTf à -78°C permet d'accéder à la diphosphine cationique **25** avec un rendement de 90 % (Schéma 4).

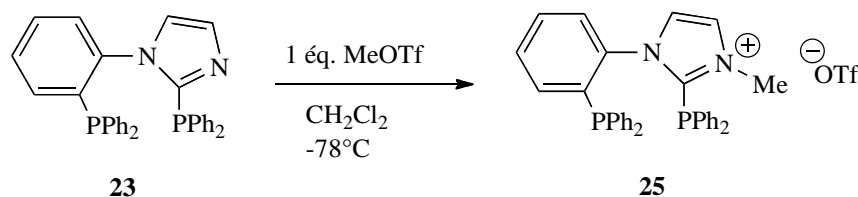


Schéma 4. Préparation de la diphosphine cationique **25** à partir de son analogue neutre **23**.

Le spectre RMN ^1H consiste en un singulet à $\delta = +3,40$ ppm qui permet de confirmer la méthylation de l'atome d'azote de la diphosphine **23**. En RMN ^{31}P , la diphosphine **25** apparaît sous forme d'un système de type AX à $\delta = -19,65$ ppm (P-phénylène, $J_{\text{PP}} = 27,9$ Hz) et $\delta = -22,57$ ppm (P-imidazolyl, $J_{\text{PP}} = 27,9$ Hz). La structure cristalline de **25** a été confirmée par diffraction des rayons X après recristallisation dans un mélange de solvants $\text{CH}_3\text{CN-Et}_2\text{O}$ (Figure 2, Tableau 1).

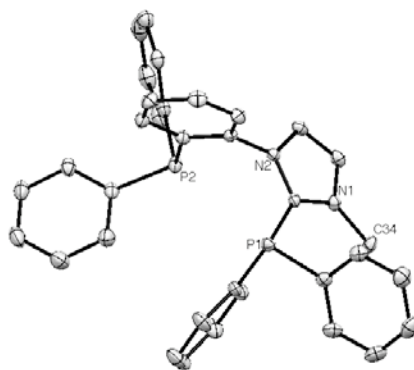


Figure 2. Diagramme ORTEP de la structure de la diphosphine cationique **25** déterminée par DRX.

Tableau 1. Groupes d'espace, coefficient de fiabilité, distances (Å) et angles (°) des liaisons caractéristiques des phosphines **23**, **24** et **25** obtenus par diffraction des rayons X.

	23	24	25
Groupe d'espace	Pbcn	P12 ₁ /C1	P12 ₁ /C1
Rw	0,048	0,047	0,031
C1-N1	1,3251(13)	1,3521(15)	1,3443(13)
C1-N2	1,3716(14)	1,3521(15)	1,3414(13)
C34-N1			1,4657(13)
C1-P1	1,8170(10)	1,8136(15)	1,8393(10)
N2-C4	1,4345(13)	1,4380(18)	1,4459(13)
C5-P2	1,8384(9)	1,8343(15)	1,8497(10)
C2-P3		1,8188(16)	
N1C1N2	110,92(9)	106,63(12)	106,48(8)
C5-C4-N2-C1	91,32	89,49	98,72

La chimie coordination des diphosphines **23** et **25** avec le cuivre et le fer, ainsi que des tests en catalyse sont actuellement en cours en collaboration avec l'équipe du Dr. Marc Taillefer à Montpellier.

I. 2 Diphosphine à squelette naphthyl-benzimidazole.

Les premières synthèses des ligands BIMINAP **10**, BIMIONAP **11** et de leurs complexes de PdCl₂ **12** et **13** ont été réalisées dans l'équipe par le Dr. Nathalie DEBONO.⁶

Après précision des conditions opératoires en série phényl-imidazole, la synthèse des diphosphines analogues de **21**, **22** et **23** en version naphthyl-benzimidazole a été envisagée.

Comme dans le cas précédent, une double déprotonation du 1-(1-naphthyl)-1*H*-benzimidazole **1** dans Et₂O à -78°C par deux équivalents de *n*-BuLi et de TMEDA suivie de l'addition de deux équivalents de ClPPh₂ permet d'accéder à la BIMINAP **10** avec un rendement de 39 % (Schéma 5).

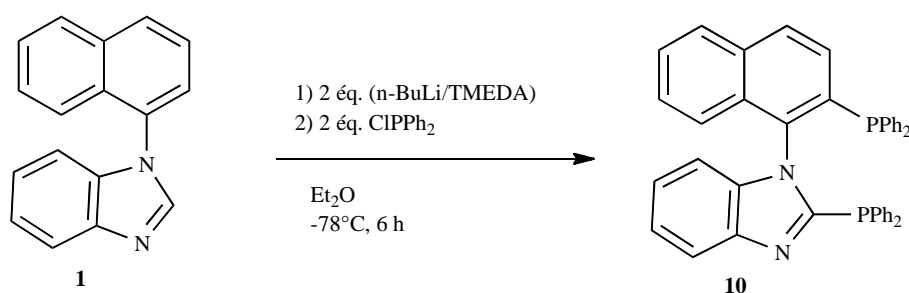


Schéma 5. Synthèse de la BIMINAP **10** à partir du précurseur 1-(naphth-1-yl)benzimidazole **1**.

La BIMINAP **10** a été entièrement caractérisée par RMN multi-noyaux. La RMN ³¹P indique la présence de deux doublets dans la zone des triarylphosphines ; le doublet à $\delta = -18,10$ ppm ($J_{PP} = 32,8$ Hz) correspondant à l'atome de phosphore lié au fragment naphthyle, et celui à $\delta = -26,69$ ppm ($J_{PP} = 32,8$ Hz) à l'atome de phosphore situé sur le fragment benzimidazole. Ces déplacements chimiques et constantes de couplage sont très voisins de ceux de la diphosphine **21**. La BIMINAP **10** a été également caractérisée par spectrométrie de masse ($m/z = 613$ [M + H]⁺). Enfin des monocristaux obtenus par recristallisation d'un mélange de solvants CH₂Cl₂-pentane à température ambiante ont été analysés par diffraction des rayons X ce qui a permis de confirmer la structure de **10** (Figure 3).

⁶ N. Debono, Y. Canac, C. Duhayon, R. Chauvin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2991.

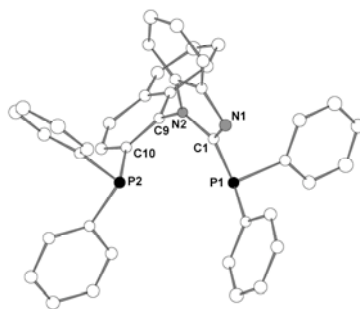


Figure 3. Diagramme ORTEP de la structure de la BIMINAP **10** déterminée par DRX. Distances (Å) et angles (°) de liaison sélectionnés : C1-N1 = 1,333(6) ; C1-N2 = 1,399(6) ; C1-P1 = 1,808(5) ; N2-C9 = 1,434(6) ; C10-P2 = 1,828 (5) ; N1-C1-N2 = 111,32 ; P2C10-C9-N2-C1P1 = 75,66.

Comme précédemment en série phényl-imidazole, le traitement de la BIMINAP **10** par un équivalent de MeOTf dans CH₂Cl₂ à -78°C conduit à la diphosphine cationique BIMIONAP **11** avec un rendement de 96 %. La réaction d'alkylation a lieu sélectivement sur l'atome d'azote, le caractère ionique de **11** étant indiqué par son insolubilité dans les solvants non polaires (Schéma 6).

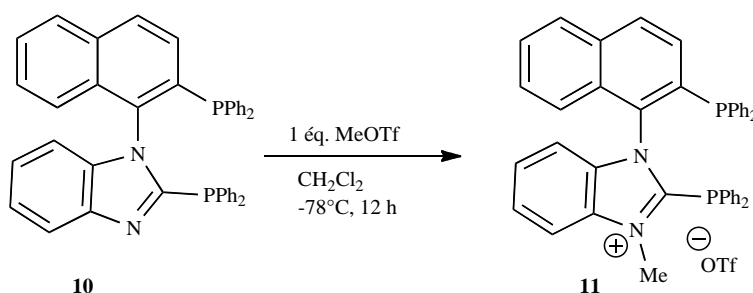


Schéma 6. Préparation de la BIMIONAP **11** à partir de la BIMINAP **10**.

La diphosphine cationique BIMIONAP **11** a été entièrement caractérisée par RMN multi-noyaux. Dans le spectre RMN ¹H, un singulet à δ = +3,81 ppm confirme la présence du substituant *N*-méthyle du noyau benzimidazolium. L'analyse RMN ³¹P révèle la présence deux singulets à δ = - 18,6 ppm ; *J*_{PP} = 35,5 Hz (P-benzimidazole) (pour **10** : δ = - 26,7 ppm ; *J*_{PP} = 32,8 Hz) et à δ = - 16,3 ppm ; *J*_{PP} = 35,5 Hz (P-naphthtyl) (pour **10** : δ = - 18,1 ppm ; *J*_{PP} = 32,8 Hz). Enfin la structure de la BIMIONAP **11** a été confirmée par analyse de diffraction des rayons X de monocristaux obtenus dans un mélange de solvants CH₃CN-Et₂O (Figure 4).

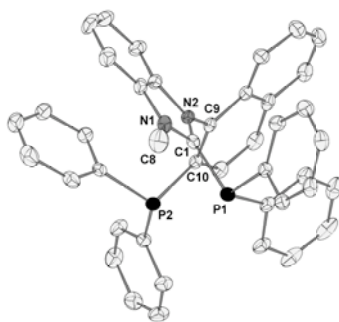


Figure 4. Diagramme ORTEP de structure de la BIMIONAP **11** déterminée par DRX. Distances (Å) et angles (°) de liaison sélectionnés: C1-N1 = 1,330(3) ; C1-N2 = 1,349(3) ; C1-P1 = 1,847(3) ; N2-C9 = 1,432(3) ; C10-P2 = 1,833(3) ; N1-C1-N2 = 108,60 ; P2-C10-C9-N2-C1P1 = 73,93.

I. 3 Synthèse des complexes de palladium(II) de la BIMINAP et de la BIMIONAP.

Le traitement de la diphosphine neutre BIMINAP **10**⁷ et de la diphosphine cationique BIMIONAP **11**⁸ par un équivalent de (MeCN)₂PdCl₂ dans le THF à -20°C a permis d'isoler les complexes **12** et **13** correspondants avec des rendements de 94 et 97 % respectivement (Schéma 4).

La spectroscopie RMN ³¹P révèle deux singulets à $\delta = + 13,6$ et $+ 25,4$ ppm pour **12** et à $\delta = + 18,8$ et $+ 24,0$ ppm pour **13**. Ces déplacements chimiques se situent dans la gamme classique de complexes de palladium à ligand phosphine. Le déplacement chimique de l'atome de phosphore lié au noyau benzimidazole est plus déblindé dans **13** ($\delta = + 18,8$ ppm) que dans **12** ($\delta = + 13,6$ ppm), comme observé pour les ligands libres **10** et **11**. A l'inverse, l'atome de phosphore lié au fragment naphthyle est légèrement moins déblindé dans **13** ($\delta = + 24,0$ ppm) que dans **12** ($\delta = + 25,4$ ppm).

⁷ D. B. Grotjahn, Y. Gong, L. Zakharov, J. A. Golen, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 438.

⁸ a) N. Kuhn, M. Göhner, G. Henkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1415 ; b) D. J. Brauer, K. W. Kottsieper, C. Liek, O. Stelzer, H. Waffenschmidt, P. Wasserscheid, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 630, 177 ; c) M. Azouri, J. Andrieu, M. Picquet, P. Richard, B. Hanquet, I. Tkatchenko, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4877 ; d) J. Andrieu, M. Azouri, P. Richard, *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, 1401 ; e) M. Azouri, J. Andrieu, M. Piquet, H. Vattey, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 1236 ; f) S. Saleh, E. Fayad, M. Azouri, J. C. Hierso, J. Andrieu, M. Picquet, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, 351, 1621.

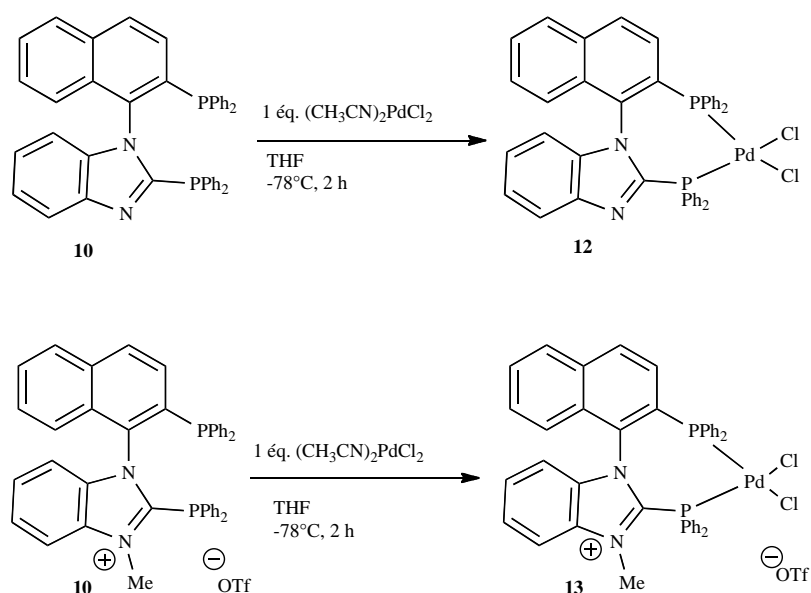


Schéma 7. Complexes de palladium(II) à ligands BIMINAP **12** et BIMIONAP **13**.

Les deux complexes de palladium **12** et **13** ont été également caractérisés par diffraction des rayons X. L'analyse des monocristaux, obtenus dans CH_3CN pour **12** et dans un mélange CH_2Cl_2 -pentane pour **13**, a permis de confirmer leur structure mais également le positionnement *cis* des diphosphines suggéré par une constante de couplage J_{PP} quasi nulle (Figure 5).

Dans le complexe neutre **12**, le palladacycle à sept chaînons adopte une géométrie pliée avec une configuration λ/δ pouvant être expliquée par la symétrie *pseudo* C_2 de la diphosphine. Dans le cas du complexe cationique **13**, la présence du groupement N-méthyle et de la charge cationique tend à désymétriser le ligand, différenciant ainsi davantage les deux atomes de phosphore.

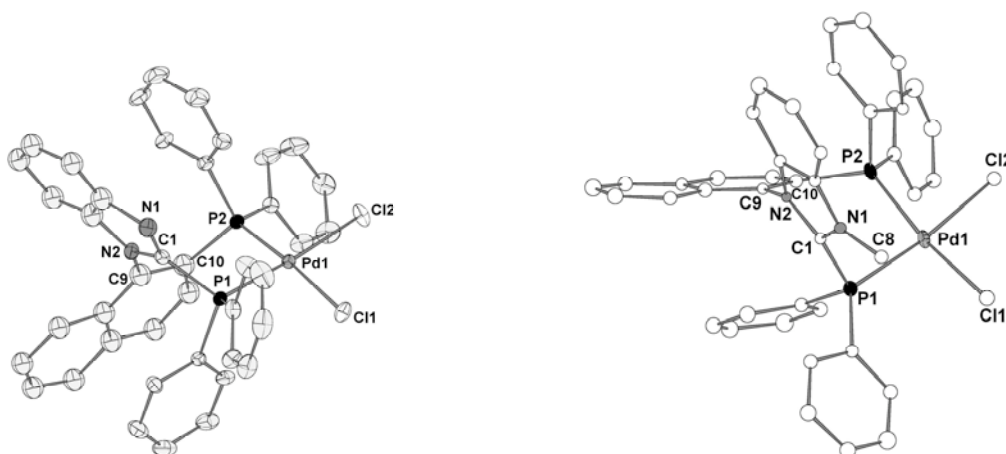


Figure 5. Diagramme ORTEP des structures des complexes de palladium **12** et **13** déterminées par DRX. Distances (Å) et angles (°) de liaison sélectionnés: complexe **12** : C1-N1 = 1,310(8) ; C1-N2 = 1,384(7) ; C1-P1 = 1,824(5) ; N2-C9 = 1,409(9) ; C10-P2 = 1,838(8) ; P1-Pd = 2,2467(13) ; P2-Pd = 2,2555(13) ; N1-C1-N2 = 113,84 ; P2C10-C9-N2-C1P1 = 64,52. Complexe **13** : C1-N1 = 1,353(18) ; C1-N2 = 1,346(18) ; C1-P1 = 1,810(16) ; N2-C9 = 1,450(18) ; C10-P2 = 1,845(15) ; P1-Pd = 2,249(4) ; P2-Pd = 2,268(5) ; N1-C1-N2 = 107,27 ; P2C10-C9-N2-C1P1 = 59,76.

I. 4 Comparaison des structures à l'état solide des systèmes neutre et cationique.

Le tableau 2 suivant rassemble les données structurales à l'état cristallin de la BIMINAP et de la BIMIONAP à l'état libre et complexés sur un centre PdCl₂.

Tableau 2. Données cristallographiques de la BIMINAP et de la BIMIONAP et de leurs complexes.

	BIMINAP 10	Complexe 12	BIMIONAP 11	Complexe 13
C1-N1	1,333(6)	1,310(8)	1,330(3)	1,353(18)
C1-N2	1,399(6)	1,384(7)	1,349(3)	1,346(18)
C1-P1	1,808(5)	1,824(5)	1,847(3)	1,810(16)
N2-C9	1,434(6)	1,409(9)	1,432(3)	1,450(18)
C10-P2	1,828(5)	1,838(8)	1,833(3)	1,845(15)
P1-Pd		2,2467(13)		2,249(4)
P2-Pd		2,2555(13)		2,268(5)
N1-C1-N2	111,32	113,84	108,60	107,27
C10-C9-N2-C1	75,66	64,52	73,93	59,76

L'angle dièdre C10-C9-N2-C1 de la BIMINAP **10** (75,66°) diminue dans le complexe **12** correspondant (64,22°). La liaison C1-N1 dans le complexe **12** est plus courte (1,310(8) Å) que dans le ligand libre **10** (1,333(6) Å), alors que la tendance inverse est observée pour la

liaison C1-P1 (**12** : 1,824(5) ; **10** : 1,808(5) Å). En série neutre comme en série cationique, une fermeture de $12,5 \pm 1$ de l'angle dièdre C10-C9-N2-C1 est observée lors de la complexation.

Dans la BIMIONAP **11**, l'hybridation des atomes C1 et N1 est de type sp^2 ($\Sigma^\circ\text{C1} = 359,8^\circ$ et $\Sigma^\circ\text{N1} = 360,0^\circ$) alors que l'atome de phosphore P1 adopte une géométrie pyramidale ($\Sigma^\circ\text{P1} = 309,5^\circ$). La liaison C1-N1 est plus courte dans le ligand libre **11** (1,330(3) Å) que dans le complexe correspondant **13** (1,353(18) Å) indiquant la diminution du caractère double de cette liaison. Enfin la distance C1-P1 dans le complexe **13** (1,810(16) Å) est plus courte que dans le ligand libre **11** (1,847(3) Å). Sur la base de ces données cristallographiques, la diphosphine cationique **11** est mieux décrite par la forme de type amidiniophosphine **11a** ou carbène-phosphénium **11a'** que par la forme C-diamino-phosphonium **11b** (Schéma 8).

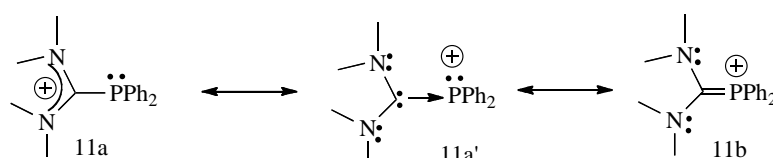


Schéma 8. Formes de résonance possibles pour la description de la diphosphine BIMIONAP.

La description du complexe de BIMIONAP **11** peut aussi faire appel à deux types de formes de résonance différant par le caractère datif ou non de la liaison $\text{N}_2\text{C-P}$ (Schéma 9). L'étude du caractère de cette liaison sera détaillée au paragraphe **IV**.

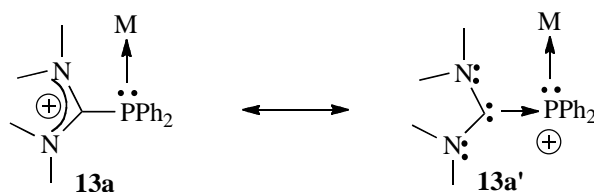


Schéma 9. Formes de résonance possibles pour décrire les complexes de BIMIONAP.

II. Dédoublage optique de la BIMINAP.

Dans le Chapitre II, ont été décrits la synthèse et le dédoublement de complexes atropochiraux C,C- chélatants de type NHC-ylure de phosphonium à partir d'un précurseur ortho-palladé à ligand amine chirale énantio pur.^{5b} Cette méthode utilisée pour la première fois

avec des ligands carbonés, est cependant bien connue pour le dédoublement de ligands atropochiraux hétéro-bidentes de symétrie idéale C_2 . La BINAP elle-même a été dédoublée par cette méthode par Noyori ce qui a permis de l'engager dans de nombreuses catalyses de réactions asymétriques à commencer par l'hydrogénation d'alcènes prochiraux, puis de β -cétoesters (Schéma 10).^{1,2}

La BIMIP a aussi été dédoublée par Sannicolo et *Coll.* suivant cette stratégie. Par la suite, la BIMIP a été utilisée notamment dans des réactions de catalyse asymétrique au palladium ou au platine dans des cyclo-additions de type Diels-Alder.³

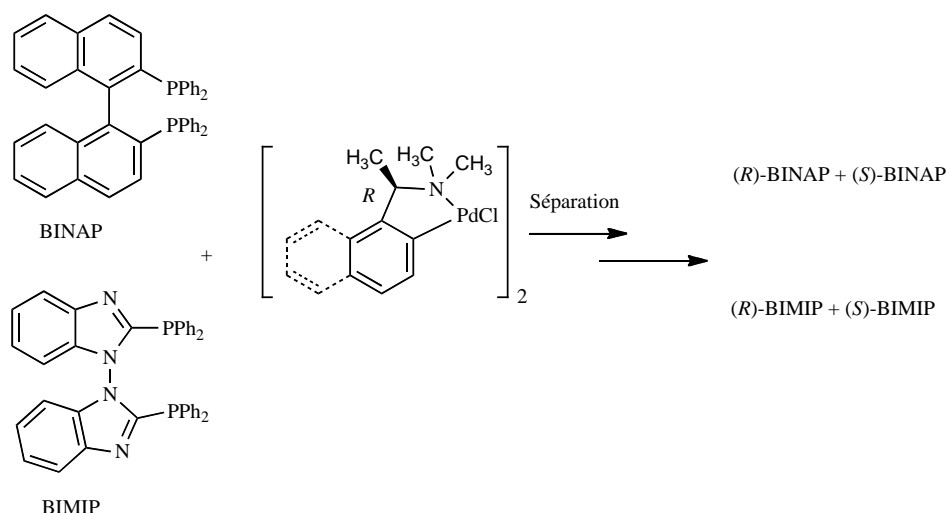


Schéma 10. Méthode de dédoublement de diphosphines atropochirales utilisant des complexes ortho-métallés de palladium à ligand amine chiraux énantiopurs.

La BIMINAP **10** étant un ligand hybride entre la BINAP et la BIMIP, il était naturel de tester la même procédure pour réaliser son dédoublement, ce travail est réalisé en collaboration avec le *Dr. Nathalie DEBONO*.⁹

II.1. Obtention des diastéréoisomères.

Le complexe de palladium(II) de la (*R*)-chloro-N,N-diméthyl(1-naphthyl)amine **26** a été synthétisé par une méthode décrite dans la bibliographie.¹⁰ Les premières tentatives de dédoublement ont été effectuées avec le complexe de palladium(II) de la (*S*)-chloro-N,N-

⁹ I. Abdellah, N. Debono, Y. Canac, L. Vendier, R. Chauvin, *Chem. Asian. J.* **2010**, 5, 1225.

¹⁰ D. J. Connolly, P. M. Lacey, M. McCarthy, C. P. Saunders, A. M. Carroll, R. Goddard, P. J. Guiry, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 6572.

diméthyl(1-phényl)amine, mais devant l'échec de séparation des diastéréoisomères, cette piste a été abandonnée.

L'addition de 0,5 équivalent du complexe (*R*)-**26** dans une solution de BIMINAP **10** racémique dans le CH₂Cl₂, a conduit à un mélange de quatre diastéréoisomères **14a-d** avec un rendement global de 96 % (Schéma 11). Après l'étape de complexation, un échange d'anion (Cl⁻ → PF₆⁻) a été réalisé par addition d'une solution aqueuse d'hexafluorophosphate d'ammonium dans le méthanol.

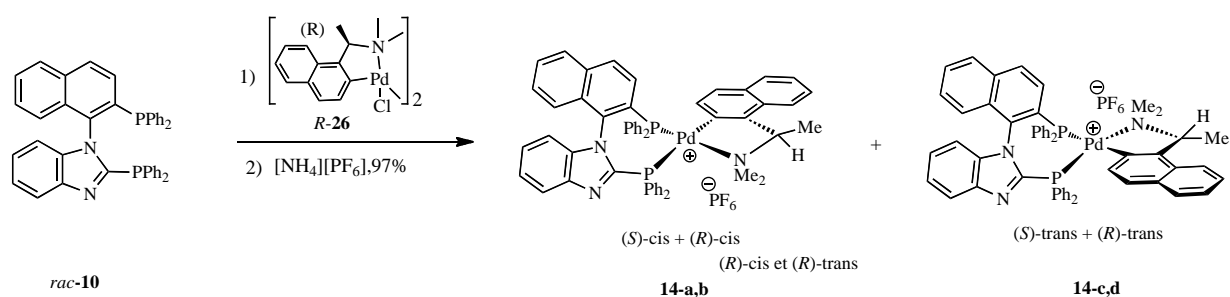


Schéma 11. Obtention d'un mélange de quatre complexes cationiques de palladium diastéréoisomères **14a-d** à partir de la BIMINAP racémique **10** et de l'agent de dédoublement (*R*)-**24**.

L'analyse par spectroscopie RMN ³¹P confirme la présence de quatre complexes diastéréoisomères, chacun résonnant sous forme d'un système de type AX. Les déplacements chimiques observés se situent dans la gamme classique des complexes de palladium à ligand phosphine (Figure 6).

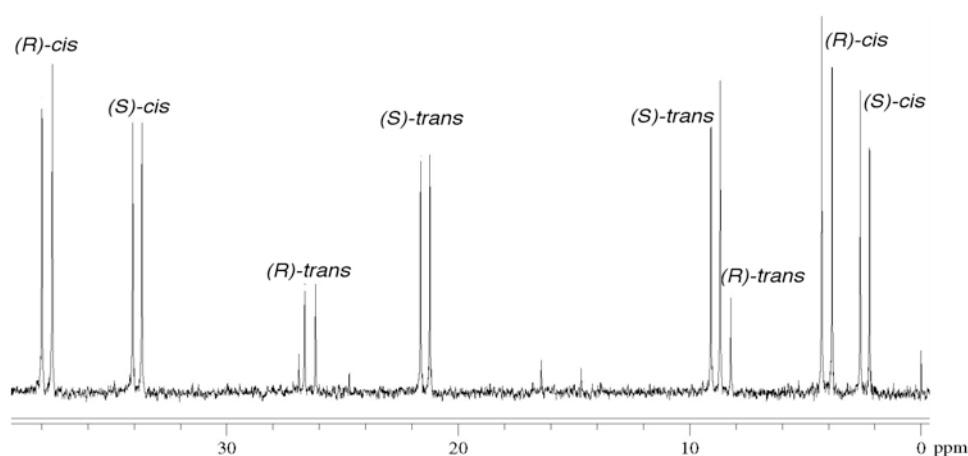


Figure 6. Spectre RMN ³¹P du mélange des quatre diastéréoisomères **14a-d**.

Supposant que la configuration (*R*) de l'atome de carbone asymétrique du ligand N,N-diméthyl(1-naphtyl)amine n'est pas modifiée au cours de l'étape de complexation, les quatre systèmes observés en RMN ^{31}P sont attribués aux isomères : (*R*)-*trans*, (*R*)-*cis*, (*S*)-*trans* et (*S*)-*cis*, où l'élément de chiralité correspond à l'axe atropostéréogénique C-N naphthyl-benzimidazole.

Dans un premier temps, chaque déplacement chimique observé a été attribué *a priori* à un des quatres diastéréoisomères possible. Cette tentative d'attribution été confirmée par la suite.

(*R*)-*trans* : (**14a** : $\delta = 26,33$ et $8,42$ ppm, d, $J_{\text{PP}} = 47,4$ Hz ; 10 %)

(*R*)-*cis* : (**14b** : $\delta = 37,65$ et $4,05$ ppm, d, $J_{\text{PP}} = 46,3$ Hz ; 40 %)

(*S*)-*trans* : (**14c** : $\delta = 21,41$ et $8,88$ ppm, d, $J_{\text{PP}} = 41,2$ Hz ; 22 %)

(*S*)-*cis* : (**14d** : $\delta = 33,86$ et $2,43$ ppm, d, $J_{\text{PP}} = 40,2$ Hz ; 28 %)

Une première cristallisation du mélange des quatre diastéréoisomères **14a-d** dans une solution $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ a produit des monocristaux jaunes dont l'analyse par diffractométrie a permis d'identifier le stéréoisomère (*R*)-*cis* **14b** (Figure 7).

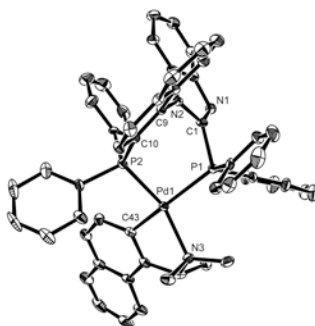


Figure 7. Diagramme ORTEP de la structure du diastéréoisomère (*R*)-*cis* **14b** déterminée par DRX.

Dans ce complexe, l'atome de palladium (II) adopte une géométrie quasi-plan carrée où l'atome d'azote est en position *cis* par rapport au motif PPh_2 -benzimidazole ($\text{P1-Pd1-C43} = 158,46(15)^\circ$; $\text{P2-Pd1-N3} = 155,81(14)^\circ$). Le palladacycle à sept chaînons présente une conformation de type « bateau », dont la proue est occupée par l'atome de phosphore et la poupe par la liaison C-C du groupement naphthyle. Elle confirme enfin que la coordination de

la BIMINAP entraîne une diminution de l'angle dièdre C10-C9-N2-C1 (**14b** : 70,37° ; **10** : 75,66°), comme cela a été observé dans les complexes de BIMINAP-PdCl₂ **13**.

La séparation des diastéréoisomères **14a-d** a été complétée par cristallisation fractionnée de la solution mère et a permis d'isoler deux paires de diastéréoisomères. Après un premier enrichissement à partir d'une solution de CH₂Cl₂-Et₂O, une deuxième recrystallisation du solide isolé (**14a-b**/**14c-d** : 90/10) dans le même mélange de solvants à température ambiante permet d'obtenir des cristaux jaunes des isomères **14a** (20 %) et **14b** (80 %) avec un rendement global de 42 %.

La solution mère enrichie est ensuite évaporée puis recrystallisée dans un mélange CH₂Cl₂-pentane à température ambiante. Les deux autres stéréoisomères **14c-d** sont ainsi isolés dans une proportion **14c** (60 %) et **14d** (40 %) avec un rendement global de 40 % (Schéma 12).

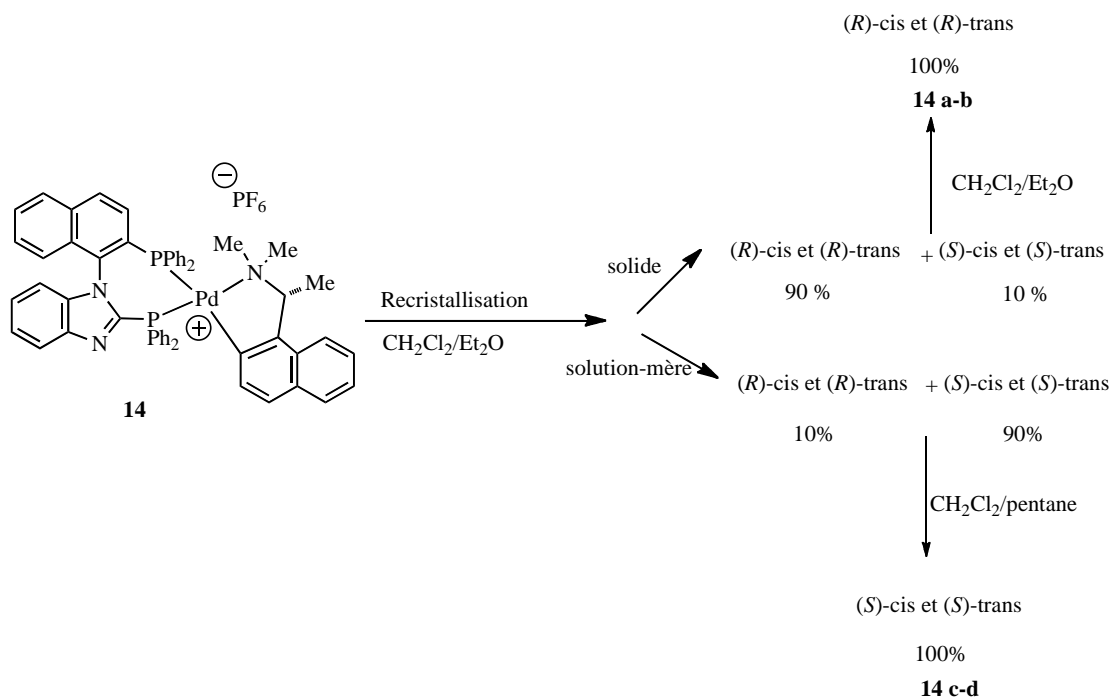


Schéma 12. Méthode séquentielle utilisée pour la séparation des diastéréoisomères **14a-d** par cristallisation fractionnée.

A ce niveau, l'homochiralité du ligand BIMINAP dans chaque paire de diastéréoisomères **14a-b** et **14c-d** restait à être vérifiée. Considérant la stéréochimie *R*-cis pour l'isomère **14b** (déterminée par diffractométrie), l'isomère **14a** devrait correspondre à l'isomère *R*-trans, et les stéréochimies *S*-trans et *S*-cis attribuées aux isomères **14c** et **14d**.

II. 2. Obtention des deux énantiomères (*R*)- et (*S*)- de la BIMINAP.

Afin d'accéder aux deux énantiomères de la BIMINAP **10**, l'agent de décomplexation classique, le 1,2-bis(diphénylphosphino)éthane (dppe) a été utilisé.¹⁰

Ainsi le traitement des deux diastéréoisomères **14a-b** par un équivalent de dppe dans le CH₂Cl₂ à température ambiante, conduit après 3 heures à la BIMINAP **10a** ($\delta_P = -18,10$ et $-26,69$ ppm, $J_{PP} = 32,8$ Hz) avec un rendement de 76 % après purification par chromatographie sur gel de silice.⁶

La diphosphine **10a** est ensuite recristallisée dans un mélange de solvant CH₂Cl₂-pentane. L'analyse par diffraction des rayons X de cristaux blancs déposés permet de confirmer la structure mais surtout de déterminer la configuration absolue (*R*) de l'énantiomère **10a** isolé [paramètre de Flack : $-0,03(4)$] (Figure 8).

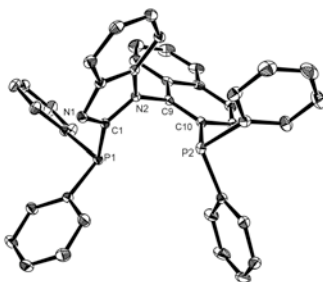


Figure 8. Diagramme ORTEP de la structure de l'énantiomère (*R*)-BIMINAP **10a**.

Le même procédé (dppe, CH₂Cl₂) a été appliqué pour accéder à l'énantiomère **10b** à partir du mélange **14c-d**, après un temps de réaction beaucoup plus long (3 jours). Ainsi après purification par chromatographie sur gel de silice, la diphosphine **10b** présente le même spectre RMN ³¹P que **10a** et est obtenue avec un rendement de 81 %.

Une analyse par diffraction des rayons X a été réalisée sur des monocristaux obtenus dans un mélange de solvant CH₂Cl₂-pentane. Cette étude confirme que la configuration absolue de l'énantiomère **10b** est bien opposée à celui de **10a**, à savoir (*S*) [paramètre de Flack : $+0,01(4)$] (Figure 9).

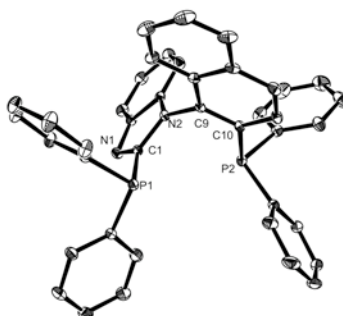


Figure 9. Diagramme ORTEP de la structure de l'énantiomère (*S*)-BIMINAP **10b**.

La pureté énantiomérique de **10a** et **10b** est indiquée par la mesure de leur pouvoir rotatoire : (*R*)-**10a** $[\alpha]_D^{23} = + 10,8^\circ$, ($c = 1$, CHCl_3) ; (*S*)-**10b** $[\alpha]_D^{23} = - 10,6^\circ$, ($c = 1$, CHCl_3). Cependant la complexation de **10a** et **10b** avec le complexe de palladium chiral (*R*)-**24** permet de confirmer cette pureté, elle conduit respectivement aux deux paires de diastéréoisomères obtenus précédemment **14a-b** et **14c-d**.

L'ensemble de ces résultats montre que c'est la configuration absolue (*R* ou *S*) du motif naphthyl-benzimidazole qui est l'élément déterminant pour le contrôle de la solubilité et de la cristallinité des quatre diastéréoisomères **14a-d**.

La dernière incertitude concernait la configuration *cis* et *trans* de chacun des diastéréoisomères **14a-d**. En supposant un contrôle orbitalaire HSAB de la complexation **10**→**14**, l'effet anti-symbiotique qui s'applique au niveau d'un centre métallique Pd(II) implique une coordination préférentielle de l'atome le plus dur (atome d'azote de l'amine) en *trans* du site le plus mou (naphthyl-PPh₂, l'autre PPh₂ était *a priori* « endurci » par les azotes du benzimidazole). En conséquence l'abondance relative des deux isomères *cis* devrait être plus importante que celle des isomères *trans*. Cela confirme ainsi l'attribution proposée initialement.¹¹

(*R*)-*trans* : (**14a** : $\delta = 26,33$ et $8,42$ ppm, d, $J_{\text{PP}} = 47,4$ Hz ; 10 %)

(*R*)-*cis* : (**14b** : $\delta = 37,65$ et $4,05$ ppm, d, $J_{\text{PP}} = 46,3$ Hz ; 40 %)

(*S*)-*trans* : (**14c** : $\delta = 21,41$ et $8,88$ ppm, d, $J_{\text{PP}} = 41,2$ Hz ; 22 %)

(*S*)-*cis* : (**14d** : $\delta = 33,86$ et $2,43$ ppm, d, $J_{\text{PP}} = 40,2$ Hz ; 28 %)

¹¹ R. G. Person, *J. Chem. Educ.* **1968**, 45, 581.

Les principales données cristallographiques des racémates et conglomérats (*R*) et (*S*) de la BIMINAP **10** sont rassemblés dans le tableau 3 suivant.

Tableau 3. Données cristallographiques de *rac*-**10**, (*R*)-**10a**, (*S*)-**10b** issue de l'étude diffractométrique des racémates et conglomérats correspondants.

	<i>rac</i> -BIMINAP 10	(<i>R</i>)-BIMINAP 10a	(<i>S</i>)-BIMINAP 10b
Système cristallin	monoclinique	Triclinique	Triclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> 12 ₁ /n1	<i>P</i> 1	<i>P</i> 1
Densité	1,29	1,25	1,26
P.F.[°C]	239	220	224
Rw	0,047	0,027	0,0437
C1-P1	1,808(5)	1,8318(11)	1,8296(11)
C1-N1	1,333(6)	1,3188(15)	1,3175(11)
C1-N2	1,399(6)	1,3851(15)	1,3864(14)
C10-P2	1,828(5)	1,8412(13)	1,8402(12)
N2-C9	1,434(6)	1,4313(14)	1,4277(14)
C10-C9-N2-C1	75,66	82,71	83,05
N2-C9-C10	118,7(4)	119,01(10)	119,02(10)
C9-N2-C1	128,1(4)	127,25(9)	127,15(9)

III. Applications en catalyse homogène.

III.1 Applications en catalyse de la BIMINAP et de la BIMIONAP.

Les performances des ligands BIMINAP **10** et BIMIONAP **11** ont été évaluées dans deux types de catalyse : l'activation C-X et l'activation C-H.

Les propriétés catalytiques des diphosphines BIMINAP et BIMIONAP ont été tout d'abord étudiées par le *Dr. Nathalie Debono* dans deux réactions classiques de couplage carbone-carbone : une réaction de type Suzuki entre l'acide phénylboronique et le *para*-bromoanisole

et une réaction de type *pseudo*-Sonogashira entre le chlorure de benzoyle et le phénylacétylène.

Pour la réaction de Suzuki, le couplage entre l'acide phénylboronique et le *para*-bromoanisole a été réalisé en présence de 0,5 % mol. de complexe **12** ou **13** dans le THF à 60°C. Après 12 heures, le produit de couplage est obtenu avec un rendement de 73 % en présence de **12**, et de 37 % en présence de **13**.

Ces résultats ont été rationalisés par le fait que le couplage de Suzuki est *a priori* favorisé par des ligands du palladium fortement σ -donneurs comme les NHCs ou les alkylphosphines accélérant l'étape limitante de l'addition oxydante (Schéma 13).¹² Le ligand BIMINAP étant *a priori* plus donneur que son homologue cationique BIMIONAP, nous comprenons alors les résultats obtenus dans ce cas précis.

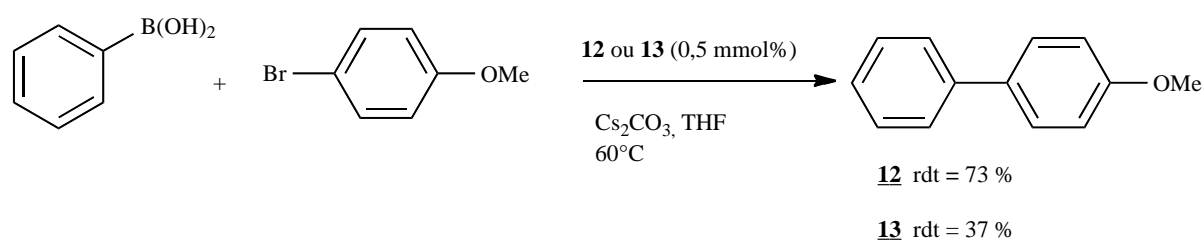
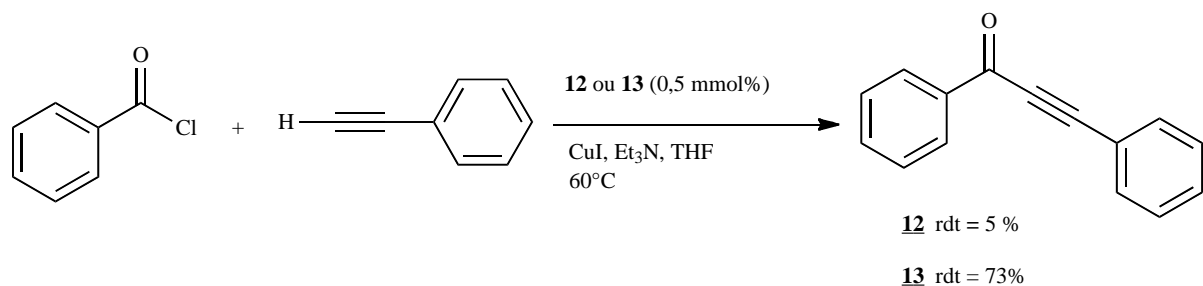


Schéma 13. Couplage de Suzuki-Miyaura catalysé par les complexes de palladium de BIMINAP **12** et de BIMIONAP **13**.

La réaction de couplage de type *pseudo*-Sonogashira a été réalisée entre le chlorure de benzoyle et le phénylacétylène à 60°C en présence de 0,5 % mol. de complexe **12** ou **13**, de CuI et de triéthylamine. Après 5 h, les rendements en produit de couplage sont de 5 % pour la réaction catalysée par **12** et de 73 % par **13** (Schéma 14).



¹² a) N. Marion, O. Navarro, J. Mei, E. D. Stevens, N. M. Scott, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4101 ;
 b) D. W. Old, J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9722.

Schéma 14. Couplage de type *pseudo*-Sonogashira catalysée par les complexes de palladium de BIMINAP **12** et de BIMIONAP **13**.

Le mécanisme de la réaction de *pseudo*-Sonogashira avec des halogénures d'acyles est similaire à celui de la réaction classique de Sonogashira avec les halogénures d'aryles.¹³ La première étape est l'addition oxydante du chlorure d'acyle sur le complexe de Pd(0). Après attaque nucléophile de l'acétylure de cuivre formé *in situ* sur le complexe de Pd(II) formé, les étapes de transmétallation et d'élimination réductrice conduisent au produit de couplage.¹⁴ La différence d'activité observée entre le ligand cationique et son homologue neutre peut être attribuée à la différence d'électrophilie des intermédiaires catalytiques neutre et cationique.

III. 2. Synthèse de 2-pyrazolines par amination oxydante d'hydrazones.

Les ligands BIMINAP et BIMIONAP ont été étudiés par le Dr. T. T. Dang (postdoc. dans l'équipe en 2009-2010) en catalyse d'activation C-H pour la préparation de 2-pyrazolines. Il s'agit d'une réaction d'amination allylique d'hydrazones en présence d'agents d'oxydations variés.

Les pyrazolines sont des pharmacophores qui agissent comme anti-cancéreux, anti-bactériens ou anti-viraux,¹⁵ dont la préparation est classiquement fondée sur une réaction de cyclo-addition [3 + 2] entre un diazoalcane et un dérivé carbonyle α , β -insaturé.¹⁶ La condensation d'énones et d'hydrazines est une autre méthode alternative proposée par Fischer.¹⁷

¹³ a) K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron lett.* **1975**, 16, 4467 ; b) R. Chinchilla, C. Najera, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 874.

¹⁴ a) P. Fitton, M. P. Johnson, J. E. McKeon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1968**, 6.

¹⁵ a) M. Johnson, B. Younglove, L. Lee, R. LeBlanc, H. Jr. Holt, P. Hills, H. Mackay, T. Brown, S. L. Mooberry, M. Lee, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2007**, 17, 5897 ; b) Z. Oezdemir, H. B. Kandilci, B. Guemuesel, U. Calis, A. A. Bilgin, *Eur. J. Med. Chem.* **2007**, 42, 373 ; c) D. R. Spring, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34, 472.

¹⁶ a) E. Buchner, M. Fritsch, A. Papendieck, H. Witter, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1893**, 273, 214 ; b) H. Von Pechmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1894**, 27, 1888 ; c) G. Mass, *In synthetic Applications of 1, 3-Dipolar Cycloaddition Chemistry Toward Heterocycles and natural Products* ; A. Padwa, W. H. Pearson, Edss. ; Wiley and Sons : Hoboken, NJ, 200 » ; Chapter 8, p 539.

¹⁷ a) A. Leavai, *J. heterocycl. Chem.* **2002**, 39, 1 ; b) S. Müller, B. List, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 9975.

Le premier exemple d'activation C-H pour la formation de liaison C-N a été rapporté en 2005 par Buchwald *et Coll.* pour la préparation de carbazoles.¹⁸ D'autres exemples d'activation C-H d'hydrazones,¹⁹ d'énamines,²⁰ de phénylacétamides²¹ et d'aryléthylamines²² ont été ensuite décrits pour la synthèse d'indazoles, d'indoles, de oxindoles et d'indolines respectivement.

Profitant de l'activation intrinsèque des liaisons C-H allyliques, White *et coll.* ont décrit récemment la formation d'oxazolidinones à partir de *N*-tosylcarbamates allyliques *via* une réaction d'activation-amination C-H intramoléculaire catalysée par un complexe de palladium à ligand de type bis-sulfoxyde.²³

Dans le même esprit, l'amination intramoléculaire d'hydrazones homoallyliques était censée conduire à des 2-pyrazolines. Les conditions optimales de réaction ont été recherchées en utilisant un substrat modèle : la *N*-tosyl hydrazone homoallylcétone **25a** (Schéma 15). Différentes conditions ayant ainsi été testées (complexe de Pd, ligand, solvant, température, temps de réaction) (Tableau 4) le système catalytique optimal s'est avéré être le suivant : Pd(OAc)₂ (10 % mol), BIMINAP (10 % mol), benzoquinone (2 éq.), THF, 45 °C (Schéma 15).

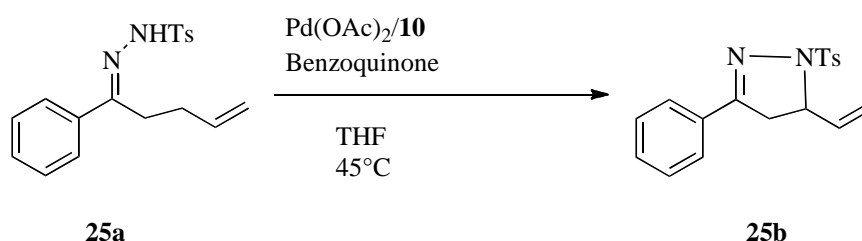


Schéma 15. Réaction et conditions optimisées d'amination allylique oxydante de la tosyl hydrazone homoallylique modèle **25a**.

¹⁸ W. C. Peter Tsang, N. Zheng, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 14560.

¹⁹ K. Inamoto, T. Saito, M. Katsuno, T. Sakamoto, K. Hiroya, *Org. Lett.* **2007**, 9, 2931.

²⁰ K. Inamoto, T. Saito, K. Hiroya, T. Doi, *Synlett*, **2008**, 20, 3157.

²¹ T. Miura, Y. Ito, M. Murakami, *Chem. Lett.* **2009**, 38, 328.

²² J. J. Li, T. S. Mei, J. Q. Yu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 6452.

²³ a) K. J. Fraunhofer, M. C. White, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 7274 ; b) G. T. Rice, M. C. White, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 11707.

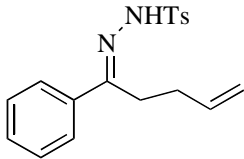
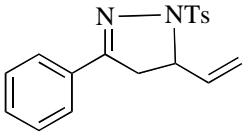
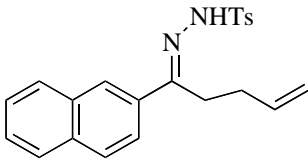
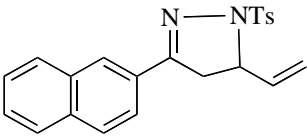
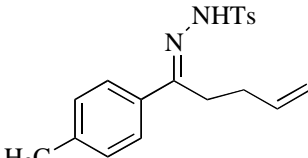
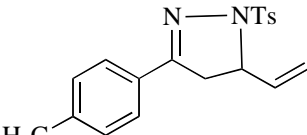
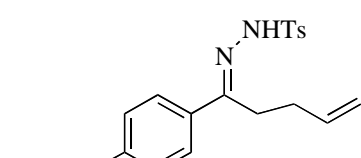
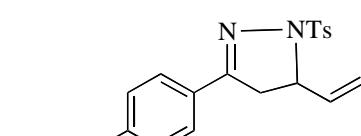
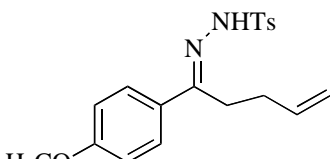
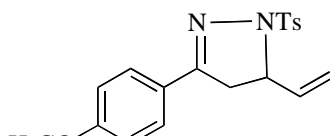
Tableau 4. Conditions testées pour la préparation de la 2-pyrazoline **25b** par C-H amination oxydante de l'hydrazone homoallylique **25a**.

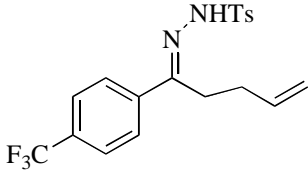
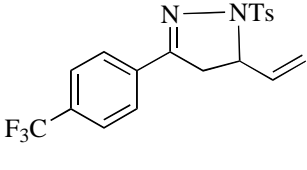
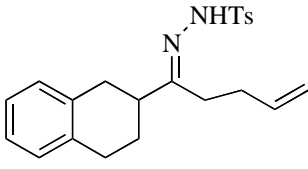
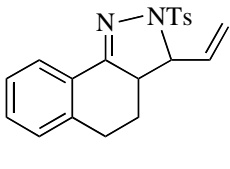
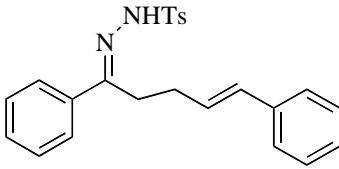
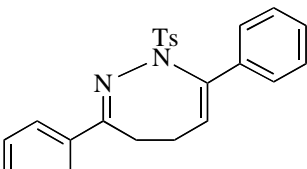
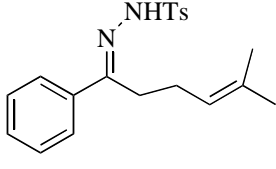
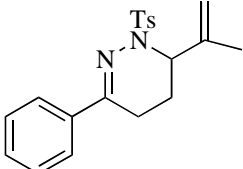
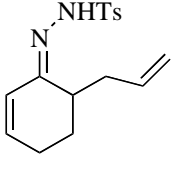
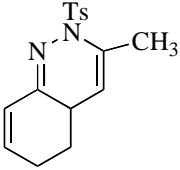
	Pd ^a	Ligand	Oxydant ^b	Solvant	Temps (h)	T (°C)	Rendement % ^c
1	Pd(OCOCF ₃) ₂		AgOAc/CuCl ₂	DCE	24	90	0
2	Pd(OCOCF ₃) ₂		Benzoquinone	THF	24	60	0
3	Pd(OAc) ₂		AgOAc/CuCl ₂	THF	24	90	0
4	Pd(OAc) ₂		PhI(OAc) ₂	THF	24	90	0
5	Pd(OAc) ₂		Benzoquinone	THF	24	90	10
6	Pd(OAc) ₂	20% PCy ₃	Benzoquinone	THF	36	45	55
7	Pd(OAc) ₂	20% <i>o</i> -dppb	Benzoquinone	THF	60	45	35
8	Pd(OAc) ₂	20% PPh ₃	Benzoquinone	THF	36	45	25
9	Pd(OAc) ₂	10% BINAP ^d	Benzoquinone	THF	36	45	47
10	Pd(OAc) ₂	10% (<i>R</i>)- 10 ^d	Benzoquinone	THF	36	45	75
11	Pd(OAc) ₂	10% 10	Benzoquinone	DCE	36	65	15
12	Pd(OAc) ₂	10% 10	Benzoquinone	Me ₂ CO	36	65	13
13	Pd(OAc) ₂	10% 10	Benzoquinone	EtOH	36	65	0

[a] 10 % mol de Pd. [b] AgOAc/CuCl₂ (1 éq./ 1 éq.); PhI(OAc)₂ (2 éq.); 1,4-benzoquinone (2 éq.). [c] Rendement isolé. [d] Avec (*R*)-BINAP et (*R*)-BIMINAP, ee = 10 et 30 % mesuré par HPLC chiral.

Dans ces conditions, le rendement en produit de cyclisation **25b** est de 75 %. Dans le but de généraliser la réaction, nous avons ensuite testé d'autres hydrazones diversement substituées (Tableau 5).

Tableau 5. Réaction de C-H activation-amination allylique oxydante intramoléculaire avec différentes hydrazones.

entrées	Substrat	Produit	Rendement ^(a)
1	 <p>25a</p>	 <p>25b</p>	75 %
2	 <p>25c</p>	 <p>25d</p>	55 %
3	 <p>25e</p>	 <p>25f</p>	45 %
4	 <p>25g</p>	 <p>25h</p>	52 %
5	 <p>25i</p>	 <p>25j</p>	42 %

6	 <p>25k</p>	 <p>25l</p>	50 %
7	 <p>25m</p>	 <p>25n</p>	47 %
8	 <p>25o</p>	 <p>25p</p>	37 %
9	 <p>25q</p>	 <p>25r</p>	28 %
10	 <p>25s</p>	 <p>25t</p>	37 %

(a) rendement isolé après purification par chromatographie sur gel de silice.

Les conditions de cyclisation précédemment optimisées conduisent aux 2-pyrazolines attendues avec des rendements de 25 à 75 %. Un mécanisme de ce processus catalytique pourrait impliquer une coupure hétérolytique de la liaison C-H par le système Pd(II)/ligand générant un intermédiaire π -allyl/Pd(OAc).²³ L'anion acétate déprotonerait ensuite l'hydrazone dont la base conjuguée réagirait en tant que nucléophile sur l'intermédiaire π -allyl électrodéficient. Finalement le complexe de Pd(0) serait oxydé par la benzoquinone pour redonner l'espèce catalytique de départ.

Dans les cas de la formation des 2-pyrazolines (entrées 1 à 7), l'attaque nucléophile a lieu sur l'atome de carbone C1 (voie a) (Schéma 16). Par contre lorsque l'atome C3 est benzylique, la formation d'un cycle à 7 chaînons (voie c) est favorisée. Le produit de cyclisation **25p** est ainsi obtenu avec un rendement de 37 %. Ce résultat peut être expliquée par la stabilisation de la charge positive en position allyl-benzylique.

La substitution de l'atome C3 par deux groupements méthyles favorise formellement l'attaque sur l'atome C2 pour conduire au cycle à 6 chaînons **25r** (voie b). Ceci peut résulter de l'activation du substituant CH₃. Enfin la formation de l'hétérocycle à 6 chaînons **25t** avec un rendement de 37 % peut être interprétée sur la base d'effet purement stérique.

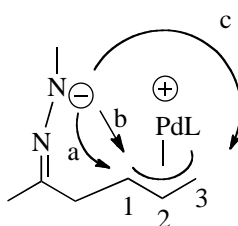


Schéma 16. Mécanisme possible de la réaction d'amination allylique oxydante d'hydrazones homoallyliques et régéochimies possibles de l'attaque nucléophile de l'hydrazone sur le fragment allylique.

III. 3. Réaction de substitution allylique (Tsuji-Trost).

La réaction de substitution allylique (ou réaction d'allylation de Tsuji-Trost) catalysée par des complexes de palladium est un processus utile en synthèse organique pour la formation de liaison C-C ou C-hétéroatome. Elle consiste à déplacer un faible nucléofuge acétate ou carbonate en position allylique par un nucléophile. De nombreuses revues ont été consacrées à cette réaction.²⁴

Le mécanisme de la réaction comprend quatre étapes élémentaires. Tout d'abord, le complexe Pd(0) coordine l'oléfine et subit l'addition oxydante sur la liaison C-OAc, qui conduit au complexe [Pd(II) η^3 -allyl][OAc]. L'attaque du nucléophile sur le π -allyle mène ensuite aux produits de substitution régioisomères, *via* un complexe labile de Pd(0) et à la régénération de l'espèce active initiale (Schéma 17).

²⁴ B. M. Trost, D. L. V. Vranken, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 395.

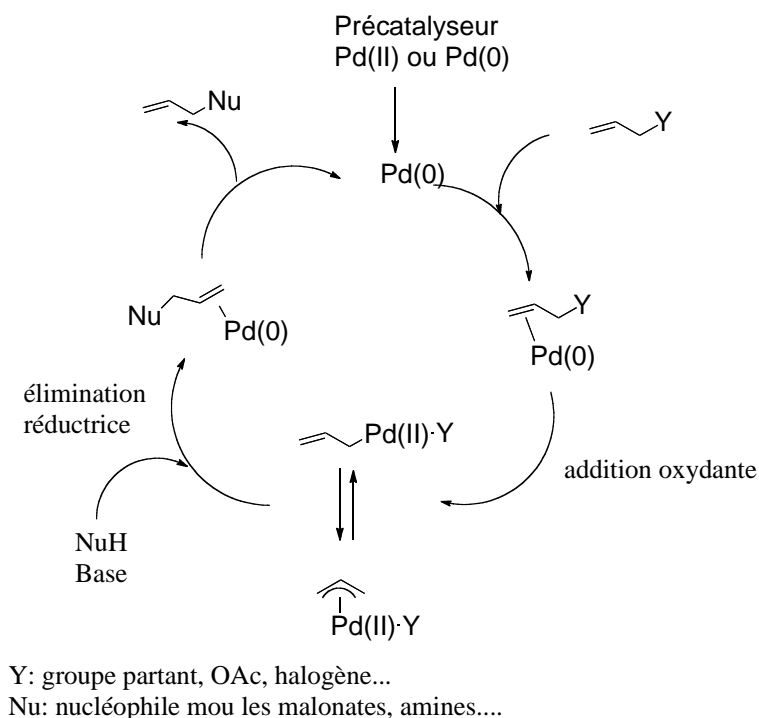
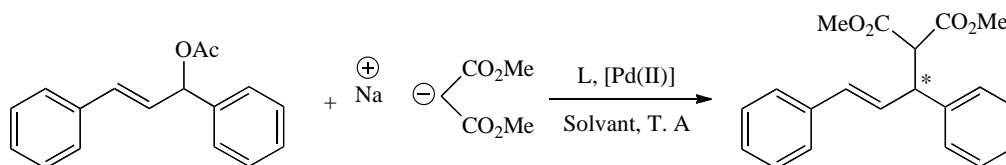


Schéma 17. Cycle catalytique proposé pour la réaction de Tsuji-Trost.

En série asymétrique, plus d'une centaine de ligands chiraux bidentes ont été essayés et ont pu montrer des efficacités remarquables (> 80 % ee). Les ligands atropochiraux BIMINAP **10** et BIMIONAP **11** étant *a priori* « pauvre en électrons », ils sont susceptibles de favoriser l'attaque nucléophile et ont donc été testés comme ligands du palladium dans la réaction de Tsuji-Trost entre le 3-acétoxy-1,3-diphénylpropène et le sel de sodium du diméthylmalonate (Schéma 18).



L: BIMINAP **10** ou BIMIONAP **11**

Solvatns: CH₂Cl₂ ou THF

Pd(II): [Pd(η³-C₃H₅)Cl]₂ ou [Pd(η³-C₃H₅)(CH₃CN)₂][OTf]

Schéma 18. Réaction générale de la substitution allylique de type Tsuji-Trost.

Les premiers essais ont été réalisés avec les ligands BIMINAP **10** et BIMIONAP **11** en série racémique dans le THF ou CH₂Cl₂, avec le précurseur de palladium(II) [Pd(η^3 -C₃H₅)Cl]₂ (Tableau 7).

Tableau 7. Réaction de Tsuji-trost avec la BIMINAP **10** ou la BIMIONAP **11** en version racémique.

Entrées	L	[Pd-L][%]	Solvant	Conversion % ^[c]	Temps [min]	Rdt % ^[d]
1	10 ^[a]	2	THF	100	20	90
2	10 ^[a]	1	THF	100	30	92
3	10 ^[a]	0,2	THF	100	720	93
4	10 ^[a]	0,1	THF	94	4320	91
5	10 ^[a]	2	CH ₂ Cl ₂	100	20	95
6	10 ^[b]	2	CH ₂ Cl ₂	100	20	85
7	Binap ^[a]	2	THF	100	30	89
8	11 ^[a]	2	THF	100	240	90
9	11 ^[a]	1	THF	100	300	80
10	11 ^[b]	2	CH ₂ Cl ₂	100	90	95

[a] 2 éq. de ligand L et 1 éq. de [Pd(η^3 -C₃H₅)Cl]₂ en mol %. [b] 1 éq. de L et 1 éq. de [Pd(η^3 -C₃H₅)(CH₃CN)₂][OTf] en mol %. [c] Conversion déterminée par spectroscopie RMN ¹H. [d] Rendements isolés après purification par chromatographie sur gel de silice.

La réaction à 2 % mol. de BIMINAP dans le CH₂Cl₂ ou dans le THF (entrées 1 et 5) conduit aux mêmes résultats, à savoir une conversion totale en 20 min. avec des rendements supérieurs à 90 %. La première indication est donc qu'il n'y a pas d'effet de solvant. La conversion est également totale à des taux catalytiques inférieurs en BIMINAP (1,0 et 0,2 % mol.) (entrées 2 et 3). Notons qu'à 0,1 % mol. de BIMINAP et de palladium, la conversion reste à 94 % après 72 heures de réaction (entrée 4).

Par comparaison, le ligand BINAP au taux catalytique de 2 % mol. permet une conversion totale après 30 min. (entrée 7) [20 min. suffisent avec BIMINAP (entrée 1)]. L'efficacité

moindre de la BINAP par rapport à la BIMINAP peut-être expliquée par un facteur électronique, à savoir le caractère σ -donneur légèrement inférieur de la BIMINAP par rapport à celui de la BINAP. En effet dans la bibliographie, il est décrit que les ligands pauvres sont *a priori* plus adaptés que les ligands riches pour la réaction de substitution allylique.²⁵

La BIMIONAP a été ensuite testée. Quelques soient les conditions utilisées, la BIMIONAP est toujours moins efficace que la BIMINAP. Par exemple à 2 % mol. de BIMIONAP, 4 heures de réaction sont nécessaires pour avoir une conversion totale contre seulement 20 min (entrée 8) pour la BIMINAP. A ce stade nous n'avons pas vraiment d'explication, cependant une hypothèse raisonnable pourrait être expliquée par la dégradation de la BIMIONAP due à la présence d'un nucléophile présent dans le milieu, comme le sel de malonate ou encore des ions chlorures provenant du précurseur de palladium $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$.

Afin d'essayer de remédier à ce problème, un précurseur mononucléaire de palladium cationique $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{OTf}]$ a été testé.²⁶ Ce précurseur n'étant pas soluble dans le THF, le CH_2Cl_2 a été utilisé comme solvant.

Avec le ligand BIMINAP, les résultats sont similaires à ceux obtenus avec le précurseur de palladium dinucléaire chloré $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$, permettant de conclure qu'il n'y a pas d'effet d'anion dans ce cas précis (entrée 6). Dans le cas du ligand BIMIONAP, la réaction est plus lente avec le précurseur cationique qu'avec son analogue dinucléaire chloré (entrée 10).

Dans le cas du ligand BIMINAP, le pré-catalyseur cationique **15** a pu être isolé par réaction de la BIMINAP **10** avec une quantité stoechiométrique du précurseur $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{OTf}]$ ²⁶ dans le CH_2Cl_2 à température ambiante avec un rendement de 75 %. La spectroscopie RMN ^{31}P indique la présence de deux stéréoisomères dans un rapport 50/50 ($\delta_a = 19,69$ et $11,48$ ppm, $J_{\text{PP}} = 45,8$ Hz) et ($\delta_b = 19,14$ et $10,70$ ppm, $J_{\text{PP}} = 45,3$ Hz), résultant simultanément de la flexibilité du fragment allyle et de la rotation empêchée autour des axes $\text{C}_{\text{benz}}\text{-N}_{\text{naph}}$ et/ou Pd-CN_2 . Une étude par diffraction des rayons X d'un monocristal obtenu dans CH_3CN a permis de confirmer la structure du complexe **15** (Figure 10).

²⁵ N. T. Barczak, R. E. Grote, E. R. Jarvo, *Organometallics* **2007**, 26, 4863.

²⁶ L. A. Evans, N. Fey, J. N. Harvey, D. Hose, G. C. Lloyd-Jones, P. Murray, A. G. Orpen, R. Osborne, G. J. J. Owen-Smith, M. Purdie, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 14471.

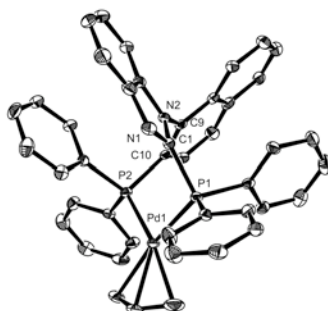


Figure 10. Diagramme ORTEP de la structure du complexe **15** déterminée par DRX. Distances (Å) and angles (°) de liaison sélectionnés : C1-P1 : 1.822(4) : C1-N1 : 1.302(5), C1-N2 : 1.379(5), P1-Pd1 : 2.2977(9), P2-Pd1 : 2.3068(9), C10-P2 : 1.837(4), N2-C9 : 1.415(5), C10-C9-N2-C1 : 72.42.

Les ligands énantiomériquement purs (*R*)- ou (*S*)-BIMIONAP **11a-b** ont ensuite testés, mais les résultats se sont avérés non reproductibles (les ee. varient entre 0 et 33 %), dans le cas des ligands neutres (*R*)- ou (*S*)-BIMINAP, les conditions utilisées et les résultats sont rapportés dans le Tableau 8.

Tableau 8. Réaction de Tsuji-Trost en version asymétrique.

Entrées	Ligand	[Pd-L][%]	Solvant	ee [%] ^[c]	Rendement [%] ^[e]
1	(<i>R</i>)- 10 ^[a]	2	THF	44 (<i>S</i>)	96
2	(<i>R</i>)- 10 ^[a]	2	CH ₂ Cl ₂	77 (<i>S</i>)	95
3	(<i>R</i>)-BINAP ^[a]	2	THF	25 (<i>S</i>)	89
4	(<i>R</i>)- 10 ^[b]	2	CH ₂ Cl ₂	90 (<i>S</i>)	95
5	(<i>R</i>)- 10 ^[b, d]	2	CH ₂ Cl ₂	90 (<i>S</i>)	95

[a] 2 éq. de ligand et 1 éq. de [Pd(η³-C₃H₅)Cl]₂ en mol % ; [b] 1 éq. de ligand et 1 éq. de Pd(η³-C₃H₅)(CH₃CN)₂[OTf] en mol % ; [c] L'excès énantiomérique est déterminé par spectroscopie RMN ¹H à l'aide d'un agent de dédoublement (+)-Eu(hfc)₃. La configuration absolue a été déterminée par comparaison à la bibliographie ; [d] 1 éq. de BSA, quantité catalytique de AcOK et 1 éq. de CH₂(CO₂Me), utilisé à la place de NaH/CH₂(CO₂Me) ; [e] Produit isolé après purification par chromatographie sur gel de silice.

A un taux catalytique de 2 % mol. l'énantiomère (*R*) de la BIMINAP **10a** dans le THF et en présence du précurseur de palladium(II) [Pd(η³-C₃H₅)Cl]₂ conduit à un « ee = 44 % » (entrée 1). Dans les mêmes conditions, la (*R*)-BINAP ne donne qu'un « ee = 25 % »

confirmant sa moindre efficacité (entrée 3).²⁶ En remplaçant le THF par CH₂Cl₂, la valeur de l'excès énantiomérique s'élève à 77 % (entrée 2). L'excès énantiomérique s'avère aussi sensible à la nature de l'anion, puisqu'en utilisant le précurseur cationique [Pd(η^3 -C₃H₅)(CH₃CN)₂][OTf], il atteint les 90 % (entrées 4 et 5). Des effets d'anions similaires ont été rapportés récemment avec des complexes de BINAP dans la réaction de Tsuji-Trost.²⁶

III. 4. Réaction de substitution allylique par un anion acétylure.

Les alcynyl-alcényl-méthanés (énynes homoconjugués) étant des produits aux propriétés chimiques et biologiques avérées, la réaction a été étudiée avec le ligand BIMINAP. L'allylation pallado-catalysée de Tsuji-Trost est en effet compatible seulement avec un nombre limité de types de nucléophiles (malonates, énolates, amines...).

Le dérivé allylique, le 3-acétoxy-1,3-diphénylpropène a été additionné sur le phénylacétylène en présence de BIMINAP **10**, du précurseur [Pd(η^3 -C₃H₅)Cl]₂, de CuI et de Et₃N dans CH₃CN à température ambiante. Dans ces conditions, aucune réaction n'a été observée. Cependant à 50°C en présence de 3 éq. de phénylacétylène, deux produits sont formés. Il ne s'agit pas du produit de couplage attendu **26**, mais d'un dérivé provenant du couplage réducteur du substrat allylique de départ, et du couplage de type Glaser du phénylacétylène.

Le produit de couplage réducteur allyl-allyl **27** obtenu avec un rendement de 60 % après purification par chromatographie sur gel de silice, a été entièrement caractérisé notamment par spectrométrie de masse ([M + NH₄⁺] = 404) (Schéma 19). Son spectre RMN ¹H montre la présence de deux diastéréoisomères (*méso* et *d,l*). La synthèse de ce produit de couplage **27** a été décrite dans la bibliographie, suivant une procédure multi-étapes.²⁷

²⁷ W. von E. Doering, L. Birladenu, K. Samra, G. Blaschke, U. Scheidemantel, B. U. Zimmy, R. Sustmann, H. – G. Korthn, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 193.

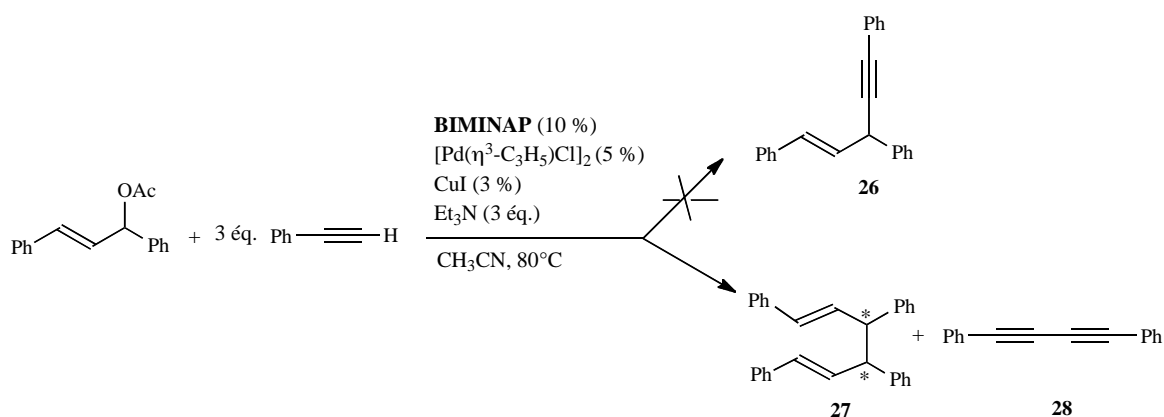


Schéma 19. Réaction de substitution allylique impliquant un dérivé acétylure.

D'autres substrats allyliques ont été ensuite testés, dans tous les cas envisagés aucune réaction de couplage similaire n'a été observée et seulement les substrats de départ ont été récupérés (Schéma 20). La formation du produit de dimérisation **27** obtenu dans le premier cas reste assez obscure à ce jour, et mérite sans aucun doute d'être élucidée.

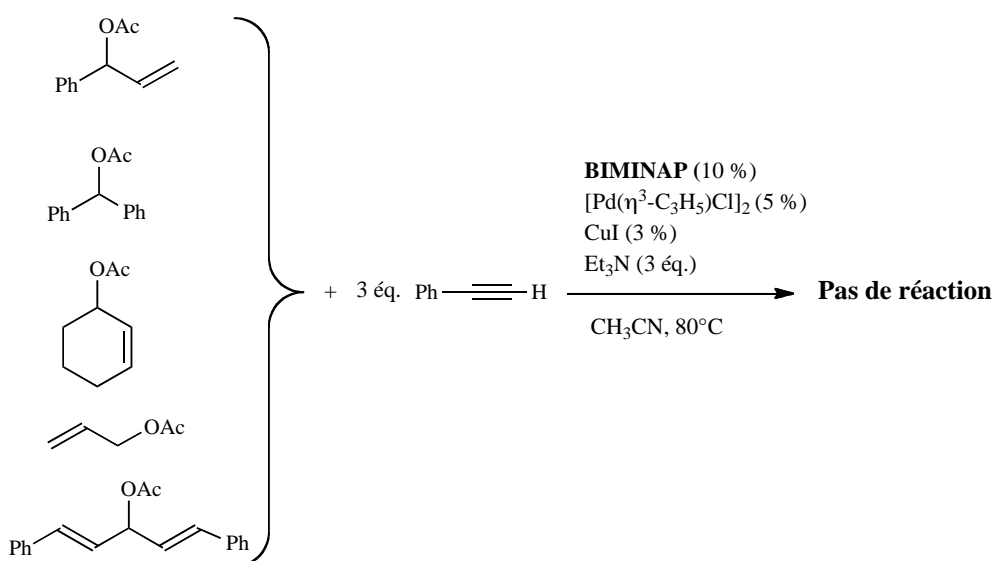


Schéma 20. Substrats allyliques envisagés pour une réaction de couplage $C_{sp^3}-C_{sp^3}$.

IV. Etude de la réactivité des amidiniophosphines.

IV. 1. Généralité sur les espèces électro-déficientes stabilisées par des NHCs.

Dans le chapitre II, les premiers exemples de ligands carbonés chélatants de type NHC-ylure de phosphonium ont été détaillés.⁵ D'un point de vue plus fondamental, les ylures de

phosphoniums ont été décrits comme résultant d'une interaction phosphine-carbène (Schéma 21).²⁸

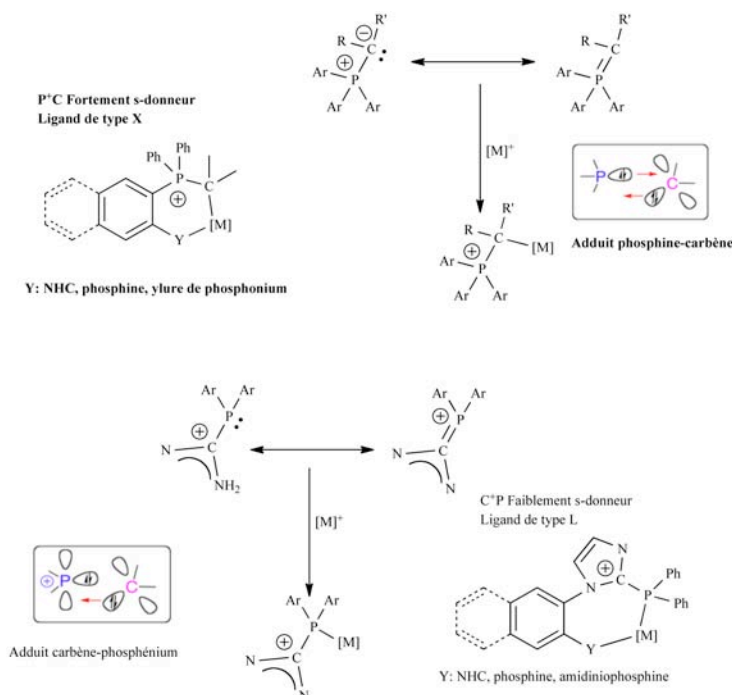


Schéma 21. Analogie structurale entre les ylures de phosphonium (adduit phosphine-carbène) et les amidiniophosphines (adduit NHC-phosphénium).

Plus généralement les carbènes et en particulier les NHCs dû à leur fort effet σ -donneur sont bien connus pour leur efficacité comme ligands en chimie organométallique et en catalyse. Plus récemment ils ont été également décrits comme capables de stabiliser de façon efficace de nombreuses espèces dites instables. Ainsi dans la bibliographie, différentes molécules hautement réactives contenant un hétéroatome à bas degré d'oxydation ($\text{Si}=\text{Si}$;²⁹; :Ge=Ge ;³⁰; :P-P ;³¹; P_n ³²; fragments C_1 ³³) ont été mises en évidence par complexation avec des NHCs (Schéma 22).

²⁸ M. J. Calhorda, A. Krapp, G. Frenking, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 2859.

²⁹ Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer III, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *Science* **2008**, *321*, 1069.

³⁰ A. Sidiropoulos, C. Jones, A. Stasch, S. Klein, G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9701.

³¹ Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer III, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14970.

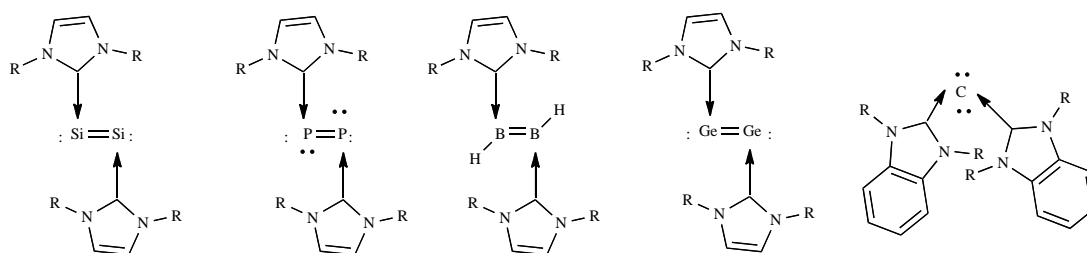


Schéma 22. Espèces à degré d'oxydation (0) stabilisées par des NHCs.

D'autres exemples de molécules à degrés d'oxydation plus élevés comme les germylènes $\text{Ge}^{\text{II}34}$, silylènes $\text{Si}^{\text{II}35}$, borénium $\text{B}^{\text{III}36}$ et tellerium $\text{Te}^{\text{II}37}$ cations ont été également stabilisés sous forme d'adduit donneur-accepteur (Schéma 23).

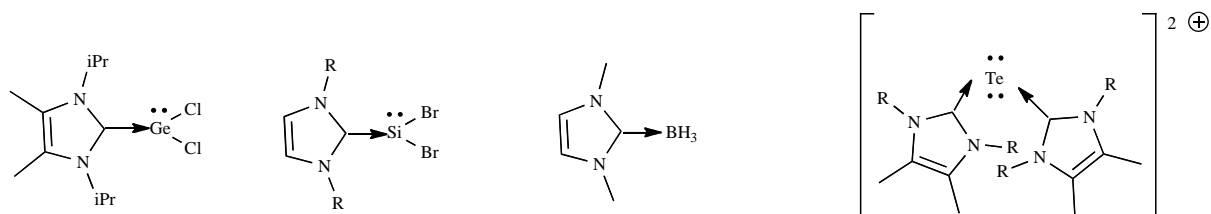


Schéma 23. Espèces à degrés d'oxydation plus élevés stabilisées par des NHCs.

Concernant les amidiniophosphines, nous avons suggéré sur la base de données purement cristallographiques dans le paragraphe précédent I.3 qu'elles pouvaient correspondre à des adduits NHCs-phosphéniums. D'autre part en 2004, Macdonald avait théoriquement décrit les amidiniophosphines comme des systèmes donneur-accepteur de type NHCs-phosphéniums.⁸

³² a) O. Back, G. Kuchenbeiser, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 5530 ; b) J. D. Masuda, W. W. Schoeller, B. Donnadiou, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 14180. ; c) J. D. Masuda, W. W. Schoeller, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 7052.

³³ a) C. A. Dyker, V. Lavallo, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3206 ; b) A. Füstner, M. Alcarazo, R. Goddard, C. W. Lehmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3210.

³⁴ a) P. A. Rugar, V. N. Staroverov, P. J. Ragona, K. M. Baines, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 15138 ; b) A. J. Ruddy, P. A. Rugar, K. J. Bladek, C. J. Allan, J. C. Avery, K. M. Baines, *Organometallics*, **2010**, 29, 1362.

³⁵ a) R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, S. Merkel, J. Henn, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 5683 ; b) A. C. Filippou, O. Chernov, G. Schnakenburg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 5687.

³⁶ T. Matsumoto, F. P. Gabbaï, *Organometallics* **2009**, 28, 4252.

³⁷ J. L. Dutton, H. M. Tuononen, P. J. Ragona, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 4409.

Les phosphéniums R_2P^+ sont des espèces isolobales et isovalentes des carbènes singulets, avec formellement un atome de phosphore P(III) hybridé sp^2 possédant une paire libre dans une orbitale σ et une orbitale p_π vide. Leur caractère amphotère fait d'eux d'excellents candidats pour agir simultanément comme des donneurs et des accepteurs. A côté des diaminophosphéniums stables,³⁸ les phosphéniums possédant des substituants aryle ou alkyle ont été isolés uniquement sous forme d'adduits donneurs-accepteurs ($D \rightarrow$ phosphéniums) avec différents donneurs tels que des phosphines, amines ou carbènes.³⁹ Dans ces cas précis, la présence d'une liaison dative a été mise en évidence par le critère réactivité, plus précisément par l'échange du ligand sur le centre phosphénium.⁴⁰ Dans le cas des amidiniophosphines, aucune preuve expérimentale de cette nature n'a été apportée permettant de valider la description NHC-phosphénium.

Ainsi dans la suite de ce chapitre, nous allons nous attacher à essayer de démontrer *via* leur réactivité que les amidiniophosphines correspondent effectivement à des adduits NHCs-phosphéniums. De façon intéressante, nous verrons ainsi que l'étude de la réactivité des amidiniophosphines permettra de rationaliser les résultats obtenus en catalyse dans la réaction de Tsuji-Trost avec la BIMIONAP comme ligand.⁴¹

IV.2. Preuve chimique d'une liaison dative N_2C-P dans les amidiniophosphines.

IV.2.1. Réaction du complexe BIMIONAP-PdCl₂ avec des ions Cl⁻.

Considérant les résultats observés en catalyse dans la réaction de Tsuji-Trost, nous avons tout d'abord mis en présence la BIMIONAP et ses complexes de palladium correspondants avec des ions chlorures (pouvant provenir du complexe $[Pd(\eta^3-C_3H_5)Cl]_2$).

³⁸ a) A. H. Cowley, R. A. Kemp, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 367 ; b) D. Gudat, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 163, 71 ; c) H. Nakazawa, *Adv. Organomet. Chem.* **2004**, 50, 108.

³⁹ a) C. W. Schultz, R. W. Parry, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 3046 ; b) N. Burford, T. S. Cameron, P.J. Ragona, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 7947 ; c) N. Burford, P. J. Ragona, R. McDonald, M. J. Ferguson, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 14404.

⁴⁰ a) J. M. Slattery, C. Fish, M. Green, T. N. Hooper, J. C. Jeffery, R. J. Kilby, J. M. Lynam, J. E. McGrady, D. A. Pantazis, C. A. Russel, C. E. Willans, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 6967 ; b) N. Burford, D. E. Herbert, P. J. Ragona, R. McDonald, M. J. Ferguson, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 17067.

⁴¹ I. Abdellah, C. Lepetit, Y. Canac, C. Duhayon, R. Chauvin, *Chem. Eur. J.* **2010**, Accepté.

Le traitement du complexe de BIMIONAP **13** avec 1,5 équivalent de chlorure de tétraéthylammonium ($\text{Et}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$) dans l'acétonitrile à température ambiante ne conduit à aucune réaction. Cependant après chauffage à 50°C, la RMN ^{31}P indique la disparition des deux signaux caractéristiques du complexe **13** de départ ($\delta_{\text{P}} = + 18,0$ et $+ 24,0$ ppm) et l'apparition de deux nouveaux signaux à $\delta_{\text{P}} = + 23,2$ et $\delta_{\text{P}} = + 80,0$ ppm qui résonnent sous forme de singulets. Le signal à $\delta_{\text{P}} = + 80,0$ ppm est caractéristique de la diphenylchlorophosphine (ClPPh_2). Notons qu'afin d'avoir une réaction totale, il est nécessaire de chauffer la réaction pendant 3 heures (Schéma 24).

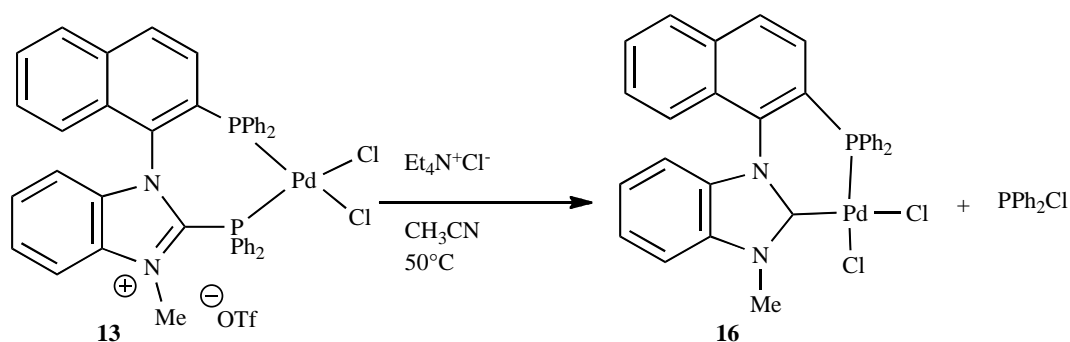


Schéma 24. Complexe à ligand NHC-phosphine **16** issu de la dégradation du complexe de BIMIONAP **13**.

Le signal RMN ^{31}P observé à $\delta_{\text{P}} = + 23,2$ ppm est en fait attribué au complexe **16** possédant un ligand de nature NHC-phosphine et isolé après purification avec un rendement de 62 %. Ce complexe entièrement caractérisé par RMN multi-noyaux, présente notamment en RMN ^{13}C un signal déblindé à $\delta_{\text{C}} = + 170,5$ ppm caractéristique d'un atome de carbone quaternaire de type carbénique (**13** : $\delta_{\text{C}} = + 146,1$ ppm, $J_{\text{PC}} = 29,4$ Hz).

La structure du complexe carbénique **16** a été confirmée par une étude par diffraction des rayons X après avoir obtenu des monocristaux de couleur jaune dans un mélange de solvants CH_2Cl_2 -MeOH- Et_2O à température ambiante (Figure 11).

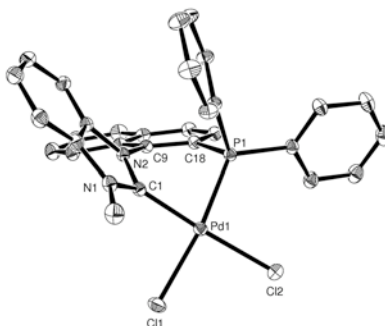


Figure 11. Diagramme ORTEP de la structure du complexe **16** déterminée par DRX. Distance (Å) et angles (°) de liaison sélectionnés : C1-Pd1 1.9811(17), P1-Pd1 2.2405(4), N1-C1 1.344(2), N2-C1 1.370(2), Pd1-Cl1 2.3497(5), Pd1-Cl2 2.3324(5), C1-Pd1-Cl1 92.39(5), P1-Pd1-Cl2 97.011(18), N1-C1-N2 106.72(15).

Le centre métallique du complexe **16** adopte une géométrie classique plan carrée dans un métallacycle à six chaînons de conformation pseudo-bateau. Les distances de liaison entre l'atome de palladium et le ligand sont comparables à celles de complexes similaires de NHC-phosphine reportés dans la littérature. Enfin la valeur de l'angle dièdre (C18-C9-N2-C1 : 45,33°) est analogue à l'angle dièdre du complexe NHC-ylure de phosphonium **9** (64,10°) décrit dans le chapitre II.

IV. 2. 2 Mécanisme de formation du complexe NHC-phosphine.

La formation du complexe NHC-phosphine **16** à partir du complexe BIMIONAP-PdCl₂ **13** résulte formellement de la rupture de la liaison N₂C-P. Trois mécanismes pour la rupture de cette liaison semblent possibles : l'anion chlorure peut en effet attaquer soit l'atome de palladium, soit l'atome de phosphore ou bien le centre carbénique.

a) Attaque du Cl⁻ sur l'atome de palladium.

L'anion chlorure peut formellement attaquer le centre métallique pour conduire à un intermédiaire de type palladate ; en effet cette attaque est facilitée par la géométrie plane du centre métallique et par sa couche de valence à 16 électrons. Ensuite le ligand chlorure pourrait migrer vers l'atome de phosphore voisin avec rupture ou non de la liaison C-P comme suggéré par le mécanisme de Mac Gregor (Schéma 25).⁴²

⁴² S. A. MacGrigor, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 67.

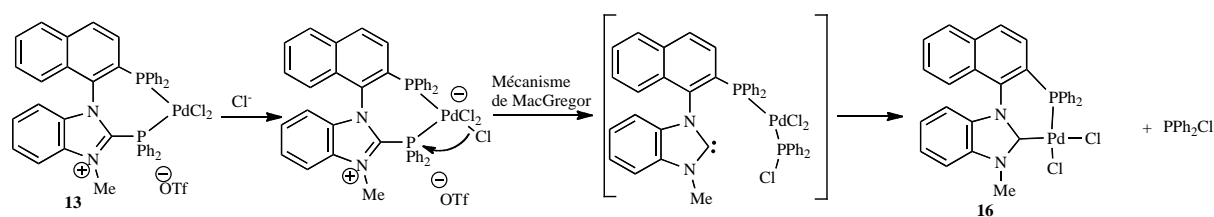


Schéma 25. Mécanisme de formation du complexe **16** suivant le mécanisme de Mac Gregor.

Cependant l'attaque du nucléophile sur le centre métallique n'est dictée par aucune charge positive formelle ; les ligands chlorure étant liés de façon covalente et l'atome de phosphore apportant de la densité électronique (P^+-Pd^-) sur le métal. Enfin comme nous le verrons par la suite, des calculs théoriques ont montré que la charge globale sur l'atome de palladium était effectivement plus petite que celle présente sur l'atome de phosphore.

b) Attaque par Cl^- de l'atome de phosphore.

Le caractère important de la charge positive située sur l'atome de phosphore pourrait favoriser l'attaque de l'anion chlorure pour conduire à un atome de phosphore penta-coordiné comme dans le mécanisme de Mac Gregor. Cependant cette attaque est défavorisée car l'atome de phosphore satisfait à la règle de l'octet et aussi parce que sa géométrie tétraédrique n'est pas favorable à l'attaque de l'anion chlorure (Schéma 26).

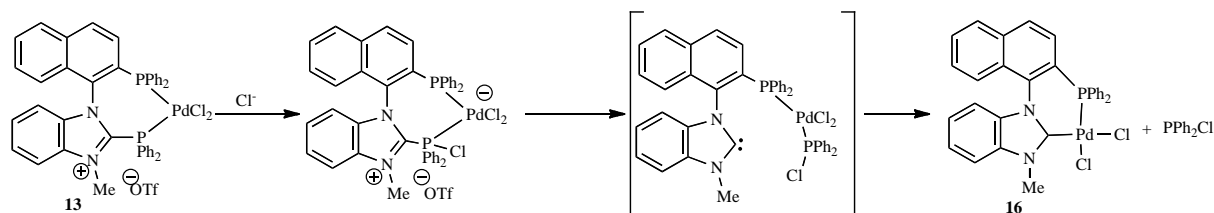


Schéma 26. Attaque de l'atome de phosphore par l'anion chlorure.

c) Attaque par Cl^- de l'atome de carbone.

Le dernier mécanisme possible est l'attaque par le nucléophile Cl^- de l'atome de carbone de nature carbénique. En effet l'attaque de cet atome de carbone électro-déficient permet de réduire instantanément la séparation de charge $+/-$. Ensuite une réaction d' α -élimination puis de substitution conduit au complexe carbénique final avec libération dans le milieu de chlorodiphénylphosphine (Schéma 27).

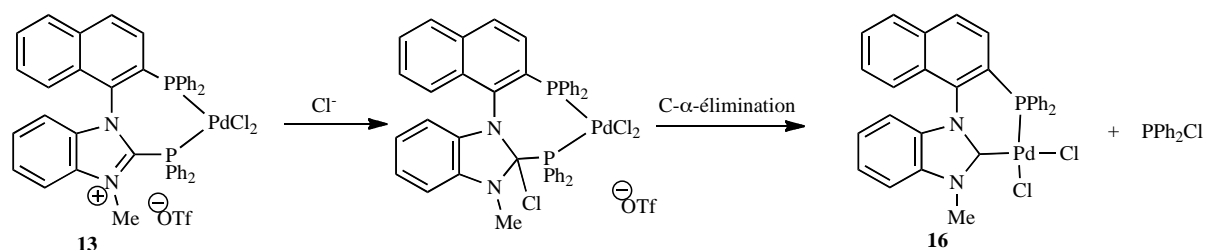


Schéma 27. Attaque de l'atome de carbone par l'anion Cl^- .

La réactivité observée ici, à savoir la rupture d'une liaison C-P par un anion chlorure est inusuelle et met en évidence de façon expérimentale la présence d'une liaison dative $\text{N}_2\text{C-P}$.

IV. 3. 1 Synthèse d'un complexe dicationique de BIMIONAP.

Quelque soient les conditions expérimentales utilisées (solvant, T), la réaction de la BIMIONAP **11** avec 0,5 équivalent du précurseur de palladium(II) $[(\text{C}_3\text{H}_5)\text{PdCl}]_2$ conduit à plusieurs produits de dégradation. Ils proviennent sûrement de la dissociation du centre métallique $[\text{PdCl}]$ entraînant la libération de chlorure dans le milieu qui conduirait à la dégradation de la BIMIONAP suivant le mécanisme décrit précédemment. Ce dernier résultat est en parfait accord avec les résultats obtenus en catalyse dans la réaction de Tsuji-Trost faisant intervenir la BIMIONAP comme ligand.

Compte tenu de cela, nous avons donc ensuite utilisé un autre complexe d'allyl-palladium $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{MeCN})_2][\text{OTf}]$ ne contenant pas d'anion chlorure.

Le traitement de la BIMIONAP **11** avec un équivalent de $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{MeCN})_2][\text{OTf}]$ ²⁶ dans le dichlorométhane conduit ainsi au complexe dicationique **17** avec un rendement de 84 % sous forme d'un mélange de deux diastéréoisomères (6:4). Ces deux diastéréoisomères résultent de la flexibilité du ligand π -allyl et de la rotation restreinte de l'unité $\text{N}_2\text{C-P-Pd-P-naphtyl}$ à l'intérieur du palladacycle à 7 chaînons (Schéma 28).

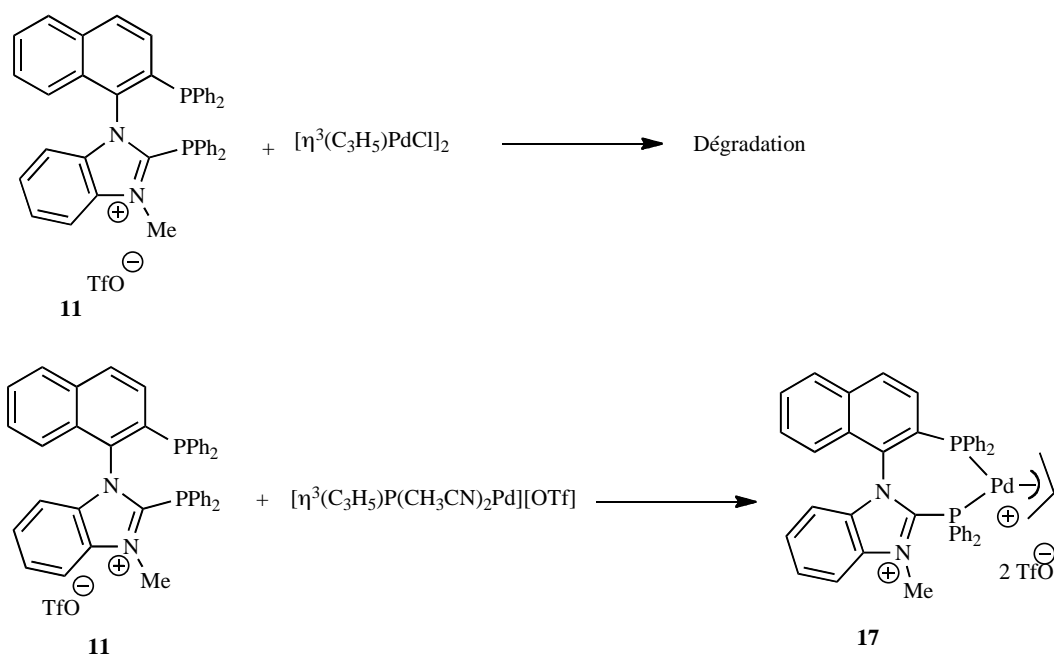


Schéma 28. Synthèse du complexe dicationique **17** à partir de la BIMIONAP.

Le complexe de palladium **17** a été totalement caractérisé par RMN multi-noyaux. La RMN ^{31}P indique la présence de quatre doublets dû à deux diastéréoisomères ($\delta_{\text{dia a}} = 17,5$ et $21,1$ ppm, $J_{\text{PP}} = 40,8$ Hz) et ($\delta_{\text{dia b}} = 18,0$ et $24,1$ ppm, $J_{\text{PP}} = 41,5$ Hz). Ces déplacements chimiques résonnent dans la même zone que ceux du complexe de BIMIONAP-PdCl₂ **13** ($\delta = 18,8$ et $24,0$ ppm). L'atome de carbone quaternaire du fragment benzimidazolium apparaît en RMN ^{13}C sous forme d'un doublet ($\delta_{\text{dia a}} = 148,5$ ppm, $J_{\text{CP}} = 15,7$ Hz) et ($\delta_{\text{dia b}} = 148,1$ ppm, $J_{\text{CP}} = 18,0$ Hz). Enfin la nature di-cationique du complexe **17** est confirmée par spectrométrie de masse (MS électrospray : m/z : $923 [\text{M}^{2+} + \text{OTf}]^+$).

IV. 3. 2 Réactivité du complexe cationique à ligand BIMIONAP en présence d'anion chlorure Cl⁻.

De façon différente au complexe de BIMIONAP-PdCl₂ **13**, une réaction entre le dication **17** et Et₄N⁺Cl⁻ dans l'acétonitrile est observée à température ambiante, certainement due à la forte électrophilie de ce dernier. Le suivi par RMN ^{31}P indique en effet la formation majoritaire d'un nouveau complexe **18** résonnant sous forme de deux doublets à $\delta = +17,76$ et $15,13$ ppm avec une grande constante de couplage ($J_{\text{PP}} = 457,9$ Hz). Le produit minoritaire observé correspond au complexe NHC-phosphine-PdCl₂ **16** obtenu précédemment. Après

purification par chromatographie sur gel de silice, les complexes **16** et **18** sont obtenus respectivement avec un rendement de 29 % et 60 % (Schéma 29).

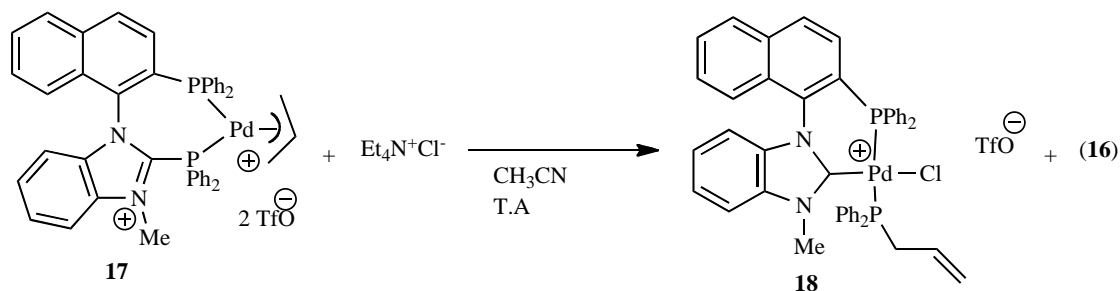


Schéma 29. Réactivité du complexe dicationique **17** en présence d'anion chlorure.

La RMN ^{13}C du complexe **18** met en évidence la présence d'un doublet de doublets, à champ faible ($\delta = +170,5$ ppm) en accord avec un atome de carbone de nature carbénique couplant avec deux atomes de phosphore différents ($J_{\text{CP}} = 6,8$ et $115,5$ Hz). La structure exacte du complexe cationique **18** a été déterminée par diffraction des rayons X après l'obtention de mono-cristaux dans un mélange dichlorométhane-pentane à -20°C (Figure 7).

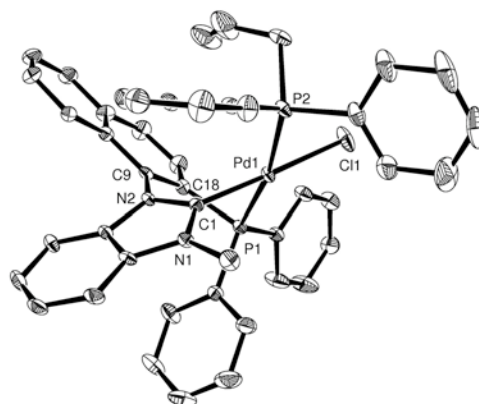


Figure 12. Diagramme ORTEP de la structure du complexe **18** déterminée par DRX. Distance (\AA) et angles ($^\circ$) de liaison sélectionnés : C1-Pd1 = 1,983(5), P1-Pd1 2,3183(14), P2-Pd1 2,3145(15), N1-C1 1,323(7), N2-C1 1,356(6), Pd1-Cl1 2,3144(14), C1-Pd1-Cl1 176,74(16), P1-Pd1-P2 169,62(5), N1-C1-N2 107,8(4).

L'analyse à l'état solide du complexe **18** indique la présence d'un complexe carbénique de Pd(II) avec deux atomes de phosphore en position *trans* permettant d'expliquer la présence d'une grande constante de couplage J_{PP} . Par ailleurs, l'atome de palladium adopte une

géométrie plan carrée et est coordonné respectivement à un ligand bidentate NHC-phosphine, à une allyldiphénylphosphine et à un ligand chlorure. Enfin l'ensemble des longueurs de liaison métal-ligand sont comparables à celles de complexes de NHC-phosphine similaires.

IV. 3. 3 Mécanisme de dégradation du complexe cationique à ligand BIMIONAP.

Comme précédemment, la formation du complexe **18** résulte de la rupture de la liaison N₂C-P du complexe de BIMIONAP correspondant. Cependant ici, l'attaque du nucléophile Cl⁻ se ferait sur l'atome de palladium plus électronégatif que l'atome de carbone du noyau benzimidazolium avec une réduction instantanée de la séparation de charge +/-.

Ensuite, le passage par un intermédiaire phosphure-palladium(IV) en résonance avec une forme phosphonia-carbene-Pd(II) est envisageable (Schéma 30).

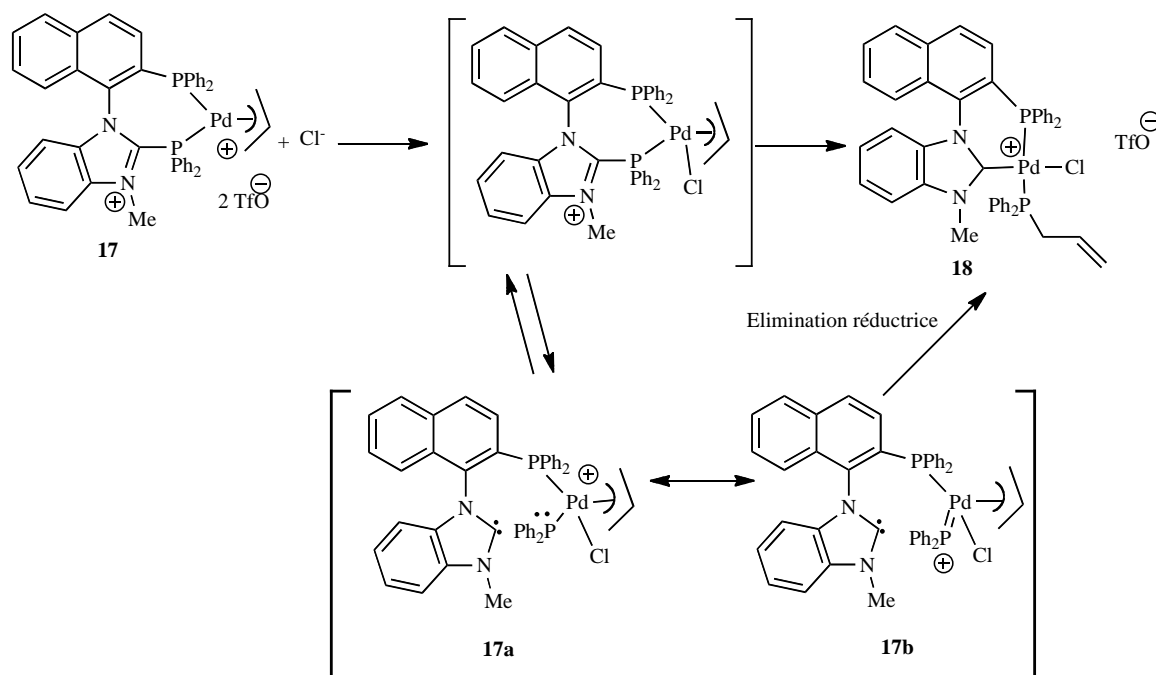


Schéma 30. Mécanisme possible de formation du complexe carbénique **18** à partir du complexe de BIMIONAP **17**.

Un complexe similaire dans la bibliographie a été décrit, résultant de l'addition oxydante d'une liaison P-Br sur une centre métallique Pd(0) mettant en jeu une structure

phosphénium= Pd .⁴³

Au niveau de l'intermédiaire **17a-b**, l'espèce Pd(II)/Pd(IV) subirait enfin une élimination réductrice de phosphore et d'un fragment allyle pour conduire au complexe **18**.

IV. 4. 1 Réactivité du ligand libre BIMIONAP vis-à-vis des anions Cl^- et Bu^- .

La rupture de la liaison C-P dans le ligand libre BIMIONAP **11** est réalisée suivant la même procédure que celle utilisée pour les complexes de BIMIONAP **13** et **17**. En effet, le traitement de la BIMIONAP **11** avec $\text{Et}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ dans le CH_3CN à 50°C conduit à la formation de l'iminium-phosphine **19** (acronyme : H-MIOP), résonnant en RMN ^{31}P sous forme d'un singulet ($\delta_{\text{P}} = -16,31$ ppm). La RMN ^1H indique par ailleurs la présence d'un singlet déblindé à $\delta_{\text{H}} = +9,4$ ppm correspondant à un proton de type imidazolium (Schéma 31). La structure du ligand cationique **19** a été également confirmée par spectroscopie de masse ($m/z = 443 [\text{M}]^+$).

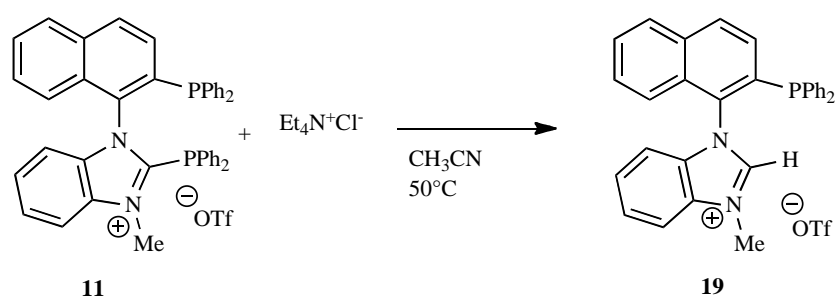


Schéma 31. Rupture de la liaison C-P de la BIMIONAP **11** et formation de l'iminium-phosphine **19** (H-MIOP).

La réaction nécessite 3 heures pour être complète, et la H-MIOP **19** est isolée avec un rendement de 66 % après purification par chromatographie sur gel de silice. D'un point de vue mécanistique, la H-MIOP **19** résulte probablement de la formation transitoire d'un NHC à l'état libre qui subirait ensuite une réaction de protonation par l'acétonitrile, le solvant de la réaction.

Dans un deuxième temps afin d'essayer de mettre en évidence la formation du NHC intermédiaire, un nucléophile carboné plus dur ($n\text{-BuLi}$) est utilisé dans un solvant aprotique

⁴³ C. A. Caputo, A. L. Brazeau, Z. Hynes, J. T. Price, H. M. Tuononen, N. D. Jones, *Organometallics*, **2009**, 28, 5261.

(THF) en présence de soufre élémentaire S₈. Dans ces conditions après 3 heures de réaction, le suivi par RMN ³¹P indique la disparition du produit de départ, et l'apparition de deux nouveaux singulets à δ_P = + 42,7 ppm correspondant à la thio(butyl)diphénylphosphine (BuPh₂PS) et à δ_P = + 43,5 ppm en faveur de la phosphino-thiourée **20**. Le produit de piégeage du NHC intermédiaire **20** est isolé avec un rendement de 71 % (Schéma 32).

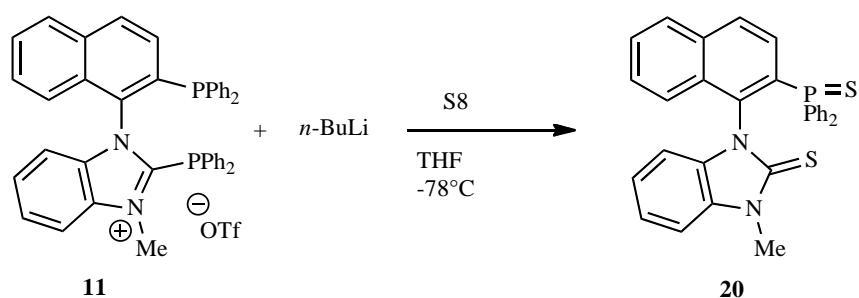


Schéma 32. Piégeage du NHC intermédiaire par addition de soufre S₈ à partir de la BIMIONAP.

En l'absence de soufre, nous n'avons pas pu observé le carbène intermédiaire même à très basse température (VTP), mais seulement un dérivé **21** résultant de l'hydrolyse de ce carbène. Il s'agit de la phosphine-formamide **21** qui résonne en RMN ³¹P sous forme d'un singulet à δ_P = - 16,3 ppm et qui provient de la présence d'une molécule d'eau résiduelle présente dans la BIMIONAP de départ (Schéma 33).

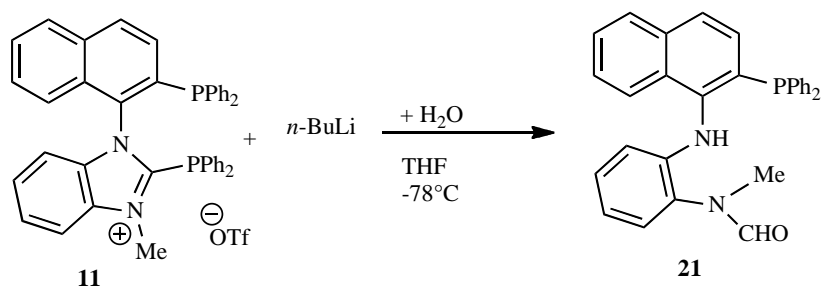


Schéma 33. Formation de l'amide **21**, résultant de l'hydrolyse du carbène intermédiaire.

Le composé d'ouverture **21** est obtenu avec un rendement de 87 % après purification par chromatographie sur gel de silice, et la structure de **21** a été confirmée par diffractométrie après l'obtention de monocristaux dans un mélange CH₂Cl₂-pentane à température ambiante (Figure 13).

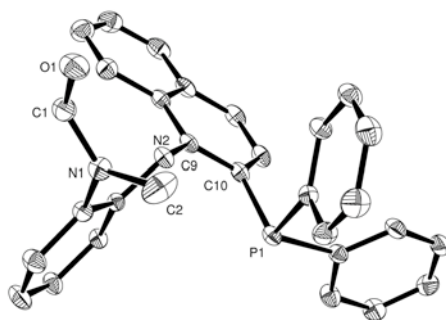


Figure 13. Diagramme ORTEP de la structure de la phosphine-formamide **21** déterminée par DRX. Distance (Å) et angles (°) sélectionnés : C1-N1 1,340(2), C2-N1 1,455(3), C1-O1 1,218(2), C10-P1 1,8371(17), N1-C1-O1 124,38(18).

IV. 4. 2 Mécanisme de dégradation de la BIMIONAP.

Par analogie avec le mécanisme proposé précédemment, l'anion chlorure Cl^- peut attaquer la BIMIONAP au niveau de l'atome de carbone du fragment imidazolium suivie d'une réaction d' α -élimination du NHC et de la chlorodiphénylphosphine (Schéma 34).

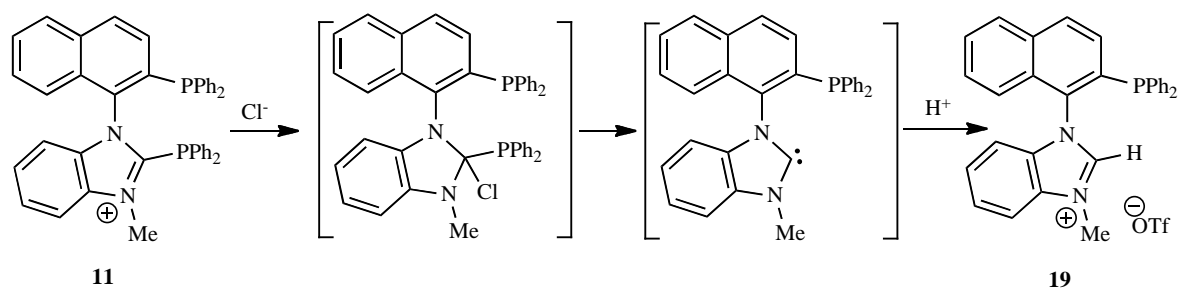


Schéma 34. Mécanisme de dégradation de la BIMIONAP résultant d'une attaque de l'anion chlorure sur l'atome de carbone.

Cependant et notamment dans le cas du *n*-BuLi, la réaction d' α -élimination est peu probable et l'attaque initiale du nucléophile peut alors se produire au niveau de l'atome de phosphore (Schéma 34). Dans ce cas précis, un *C*-diamino-ylure de phosphonium serait formé intermédiairement, et se dissocierait ensuite en carbène et phosphine à cause de son instabilité

(Schéma 35).⁴⁴ Comme décrit, le carbène se stabiliserait enfin par protonation, oxydation ou hydrolyse.

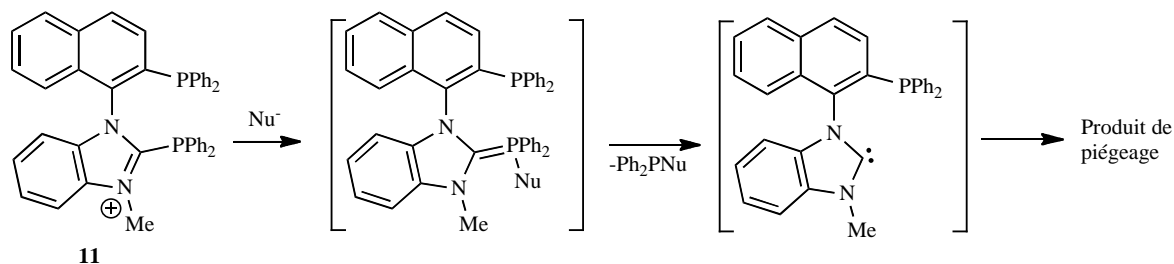


Schéma 35. Mécanisme de dégradation de la BIMIONAP résultant d'une attaque de l'anion chlorure sur l'atome de phosphore.

IV. 5. Analyse théorique de la nature de la liaison N₂C-P dans les amidiniophosphines.

Pour conforter les résultats expérimentaux, notamment le caractère datif de la liaison N₂C-P et sa réactivité particulière avec les nucléophiles, une étude théorique a été réalisée par le *Dr. Christine Lepetit*.

IV.5.1. Nature dative de la liaison N₂C-P en phase gazeuse.

La définition de Mulliken et Haaland indique que pour une liaison dative la dissociation hétérolytique est plus facile que la dissociation homolytique.⁴⁵ L'énergie de dissociation de la liaison N₂C-P de la BIMIONAP **11** a donc été calculée en phase gazeuse au niveau B3PW91/6-31G^{**}. La coupure hétérolytique ($D_{\text{hétéro}} = 76,9$ Kcal/mol) de cette liaison est ainsi plus favorable que la coupure homolytique ($D_{\text{homo}} = 91,8$ Kcal/mol) d'environ 15 Kcal/mol. Ce résultat théorique est en parfait accord avec les résultats expérimentaux au sujet de la nature dative de la liaison N₂C-P (Schéma 36).

⁴⁴ a) Y. Canac, S. Conejero, M. Soleilhavoup, B. Donnadiou, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 459 ; b) S. Conjero, M. Song, D. Martin, Y. Canac, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Chem. Asian. J.* **2006**, 1-2, 155.

⁴⁵ a) R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 811 ; b) A. Haaland, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, 28, 992.

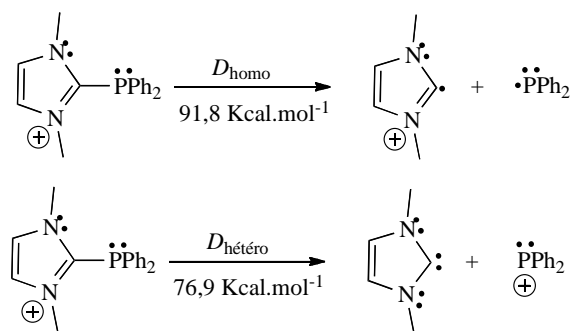


Schéma 36. Energies de dissociation homolytique et hétérolytique de la liaison N₂C-P dans la BIMIONAP **11** (calculé au niveau B3PW91/6-31G^{**}).

IV. 5. 2. Indices de Fukui de la BIMIONAP.

L'électrophilie de la BIMIONAP **11** a été analysée à l'aide d'outils théoriques complémentaires : le potentiel électrostatique moléculaire (MESP) et la fonction de Fukui.

Les indices de Fukui sont appropriés pour analyser la réactivité sous contrôle orbitalaire (mou-mou).⁴⁶ Les fonctions de Fukui f^+ caractérisent la réactivité vis-à-vis de nucléophiles (elles varient de 0 à 1). L'attaque nucléophile se fera préférentiellement sur les bassins où f^+ est le plus grand. Condensées sur les bassins ELF ou AIM, elles ont été calculées pour la BIMIONAP **11** et la BIMINAP **10** au niveau B3PW91/6-31G^{**} (Schéma 37).

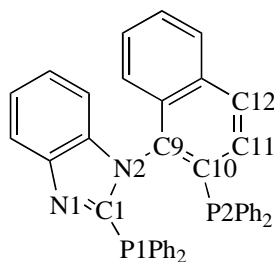


Schéma 37. Numérotation des atomes pour les indices de Fukui de la BIMINAP.

Le plus grand indice f_{ELF}^+ est obtenu pour la liaison P1-C1 (0,16) de la BIMIONAP **11** ce qui est en accord avec l'expérience qui montre que cette liaison est le site le plus sensible vis-à-vis de l'attaque nucléophile. La valeur importante de l'indice de Fukui AIM (f_{AIM}^+) pour l'atome de carbone C1 (0,24) indique que ce dernier est réactif vis-à-vis des nucléophiles mous. Par contre, la valeur plus faible (f_{AIM}^+) pour l'atome de phosphore P1 (0,06) suggère

⁴⁶ R. G. Parr, W. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 4049.

que ce dernier doit réagir avec des nucléophiles plus durs. L'anion chlorure Cl^- , plus gros et plus mou que l'anion butyle $n\text{Bu}^-$ devrait ainsi réagir sur l'atome de carbone C1 ce qui est en accord avec le mécanisme proposé précédemment (**II-4**). Le carbanion $n\text{Bu}^-$ doit réagir quant à lui sous contrôle de charge sur l'atome de phosphore P1 de la liaison C1-P1.

De façon logique, le ligand neutre BIMINAP **10** est lui totalement insensible à l'attaque nucléophile comme le montre la valeur très faible de l'indice de Fukui (Tableau 9).

Tableau 9. Valeurs des fonctions de Fukui condensées sur les bassins ELF et AIM de la BIMINAP et la BIMIONAP.

BIMINAP		BIMIONAP	
Bassin ELF	f_{ELF}^+	Bassin ELF	f_{ELF}^+
V(C1,P1)	0,00	V(C1,P1)	0,16
V(C9,C10)	0,09	V(C1,N1)	0,05
V(C10,C11)	0,07	V(P2)	0,05
Bassin AIM	f_{AIM}^+	Bassin AIM	f_{AIM}^+
C9	0,16	P1	0,06
C11	0,13	C1	0,24
P1	0,00	N2	0,10
P2	0,02	P2	0,01

Les mêmes indices ont été calculés pour les complexes de BIMIONAP. PdCl_2 . Les valeurs les plus élevées de f_{ELF}^+ correspondent à la liaison $\text{N}_2\text{C-P}$ (0,15) et à l'atome de palladium (0,11). L'indice f^+ de (P-Pd) est très faible (Tableau 10) ce qui suggère que cette liaison P1-Pd sera insensible à l'attaque nucléophile. Enfin la grande valeur de f_{AIM}^+ pour l'atome de carbone C1 (0,20) deux fois plus élevée que celle de l'atome de Pd (0,12) confirme à nouveau le mécanisme proposé précédemment, mettant en jeu une attaque nucléophile sur l'atome C1.

Tableau 10. Valeurs des indices de Fukui pour les complexes PdCl₂ de la BIMINAP et de la BIMIONAP.

[Pd(BIMINAP)Cl ₂]		[Pd(BIMIONAP)Cl ₂]	
Bassin ELF	f^+_{ELF}	Bassin ELF	f^+_{ELF}
C(Pd)	0,12	C(Pd)	0,11
V(P1, C1)	0,03	V(P1, C1)	0,15
V(P2, C10)	0,04	V(P2, C10)	0,03
V(C9,C10)	0,06	V(C1,N)	0,03
V(C10,C11)	0,04	V(C9,C10)	0,03
V(C11, C12)	0,04	V(C1)	0,03
V(Pd,P1)	0,02	V(Pd,P1)	0,01
V(Pd,P2)	0,02	V(Pd,P2)	0,02
Bassin AIM	f^+_{AIM}	Bassin AIM	f^+_{AIM}
Pd	0,12	Pd	0,12
C1	0,03	C1	0,20
C9	0,12	N1	0,09
C10	0,07	C9	0,04
C12	0,09	C10	0,07
P1	0,03	P1	0,02
P2	0,04	P2	0,04

IV. 5. 3. Orbitales frontières de la BIMIONAP.

Les orbitales frontières calculées pour les géométries expérimentales du ligand neutre BIMINAP **10** et du ligand cationique BIMIONAP **11** sont présentées en figure 14.

La LUMO de la BIMIONAP **11** résulte du recouvrement de l'orbitale anti-liante π^* (NHC) du fragment benzimidazolium avec l'orbitale HOMO p_π du fragment diphenylphosphénium. De façon intéressante, elle est beaucoup plus basse en énergie que la LUMO + 2 de la

BIMINAP qui résulte du même type de recouvrement orbitalaire. Ceci suggère que la BIMIONAP est un ligand plus fortement π -accepteur que la BIMINAP.

La HOMO de la BIMIONAP **11** est occupée par la paire libre de P2 tandis que les HOMO - 1 et HOMO - 3 présentent un poids important sur la paire libre de P1 (elles sont beaucoup plus basses en énergie que les HOMO - 1 et la HOMO - 3 de la BIMINAP **10**). Ceci indique que la BIMIONAP est un ligand moins σ -donneur que la BIMINAP.

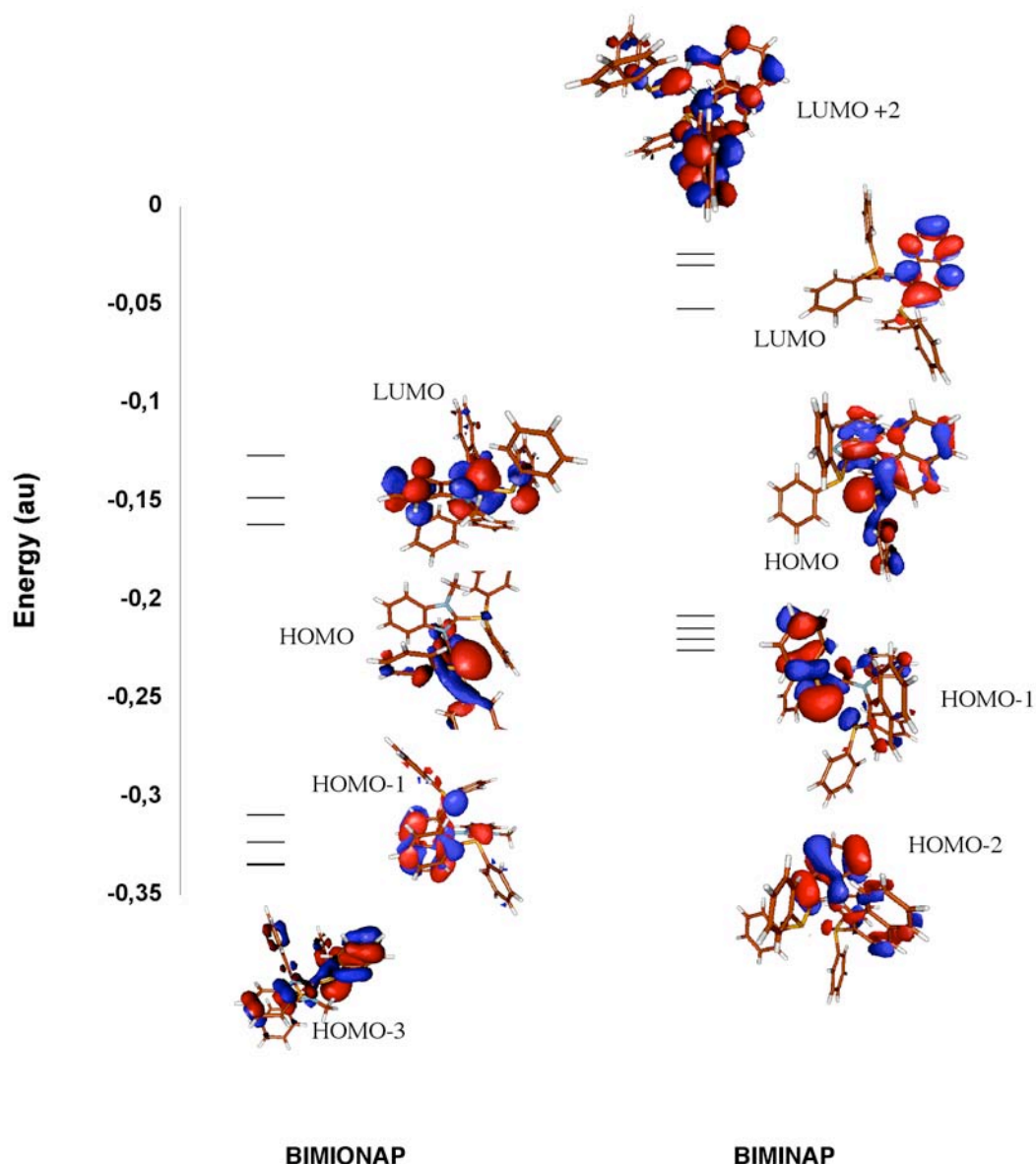


Figure 14. Orbitales frontières de la BIMIONAP et de la BIMINAP. (Calcul effectué sur la géométrie expérimentale au niveau B3PW91/6-31**).

Les LUMO des complexes $[\text{Pd}(\text{BIMIONAP})\text{Cl}_2]$ et $[\text{Pd}(\text{BIMINAP})\text{Cl}_2]$ sont comparables

et présentent un poids important sur la liaison P1-C1. Par contre la LUMO de $[\text{Pd}(\text{BIMIONAP})\text{Cl}_2]$ est plus basse en énergie que celle du complexe $[\text{Pd}(\text{BIMINAP})\text{Cl}_2]$ (Figure 15).

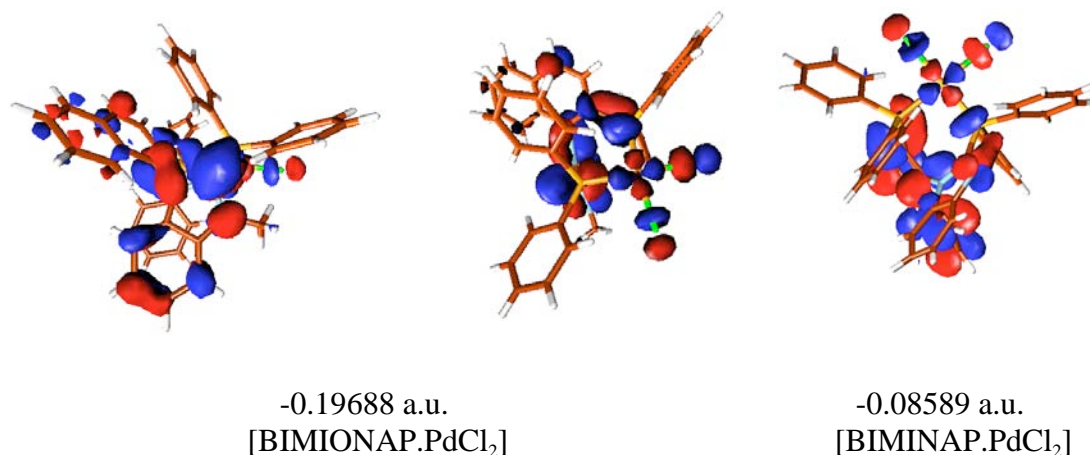
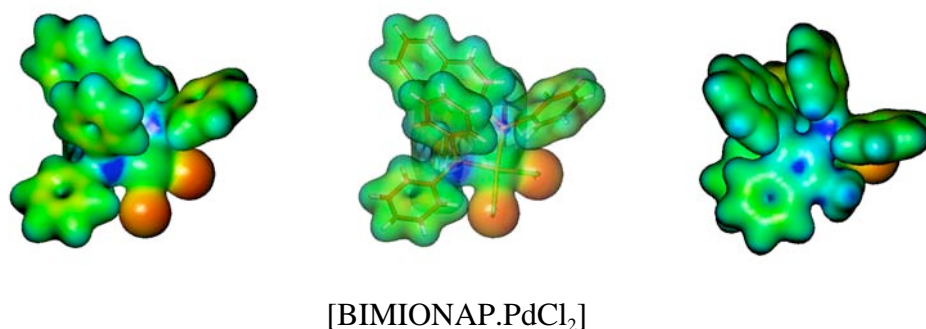


Figure 15. LUMO dans les complexes de palladium de la BIMINAP et de la BIMIONAP.

IV. 5. 4. Potentiel électrostatique moléculaire (MESP) de la BIMIONAP.

Le MESP (Molecular electrostatic potential) est mieux adapté pour la description des interactions sous contrôle de charge (dur-dur). Le MESP a été utilisé pour étudier la réactivité des molécules mises en jeu (BIMINAP et BIMIONAP et leurs complexes de palladium).⁴⁷ Les minima de MESP indiquent les sites où la densité électronique se concentre et donc les sites qui seront les plus favorables aux attaques électrophiles (Figure 16). Par contre l'attaque nucléophile se fera préférentiellement sur les zones où le MESP est très positif.



⁴⁷ a) E. Sorocco, J. Tomasi, *Adv. Quantum Chem.* **1978**, *11*, 116 ; b) E. Sorocco, J. Tomasi in *Chemical Applications of Atomic and Molecular Electrostatic potentials* (Eds : P. Politzer, D. G. Thruhlar), Plenum, New York, **1981** ; c) P. Plitzer, J. S. Murray, *Theor. Chem. Acc.* **2002**, 134.

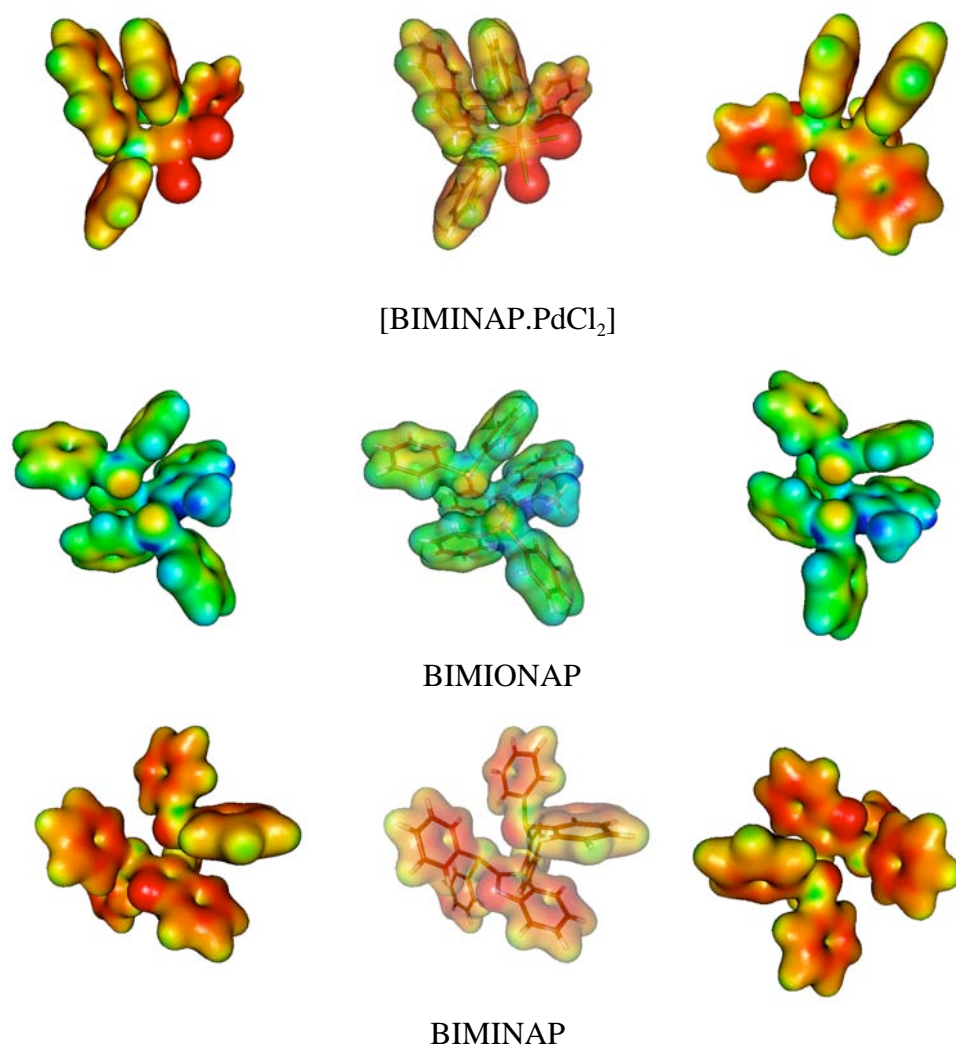


Figure 16. Visualisation du MESP pour la BIMINAP, la BIMIONAP et les complexes de PdCl₂ correspondants. Surfaces d'isodensité (0,02 a.u.). Echelle de couleur : rouge : MESP < 0,0 ; jaune : MESP = 0,1 ; vert : MESP = 0,15 ; bleu clair : MESP = 0,215 ; bleu foncé : MESP > 0,26.

D'après les figures ci-dessus, le MESP le plus positif est localisé au niveau de la liaison P1-C1 dans la BIMIONAP **10** comme dans son complexe de palladium **13**, ce qui est en accord avec la réactivité de type électrophile de cette liaison vis-à-vis des anions étudiés Cl⁻ et *n*Bu⁻. De façon différente, la BIMINAP **10** et son complexe présentent un MESP beaucoup moins positif, en accord avec le fait que la liaison P1-C1 ne réagit pas avec les nucléophiles.

En conclusion, l'addition de nucléophiles anioniques (Cl⁻, *n*Bu⁻) sur la BIMIONAP et ses complexes provoque la coupure de la liaison N₂C-P, avec la libération du carbène correspondant qui peut être piégé par protonation, hydrolyse, sulfurisation ou complexation.

Le déplacement du fragment carbénique par un faible nucléophile tel qu'un chlorure est une transformation inhabituelle et la signature d'une interaction de type donneur-accepteur dans les amidiniophosphines.

V. Généralisation de la rupture de la liaison N₂C-P en version asymétrique.

Nous venons de mettre en évidence dans le paragraphe précédent la rupture de la liaison N₂C-P par action de nucléophiles dans les amidiniophosphines, ce qui nous a permis d'isoler respectivement la H-MIOP **19** et ses complexes de palladium.

La question qui se pose maintenant est de savoir s'il serait possible de réaliser la même transformation chimique en version asymétrique afin d'accéder respectivement aux premiers exemples d'iminium-phosphine et de complexes de NHC-phosphine atropochiraux énantiopurs (Schéma 38).

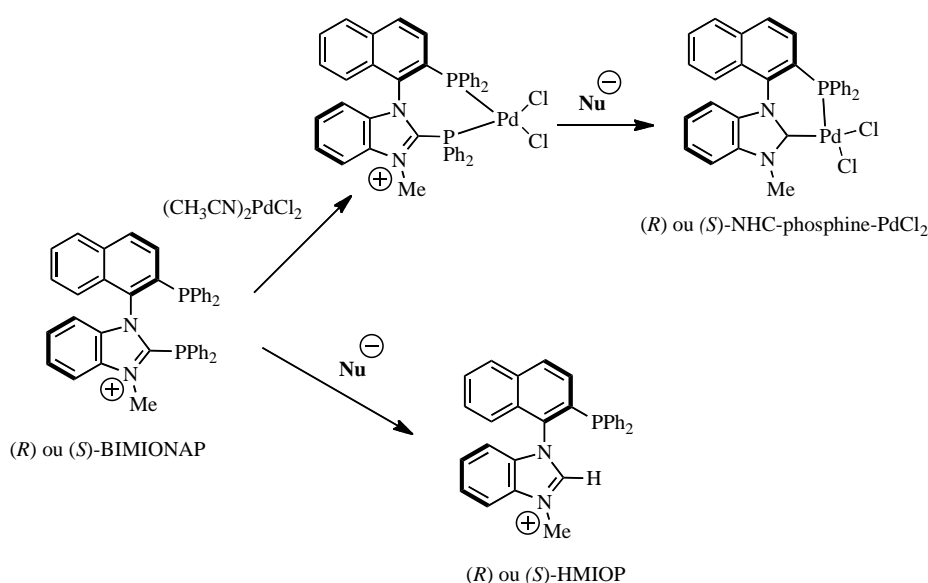


Schéma 38. Stratégie de synthèse d'un ligand NHC-phosphine (H-MIOP) et de ses complexes de palladium énantiopurs.

V. 1 Synthèse des énantiomères de la BIMIONAP.

Le traitement des deux énantiomères de la BIMINAP *R*-**10a** et *S*-**10b** avec 0,9 équivalent de MeOTf dans le CH₂Cl₂ à -78°C conduit aux deux énantiomères de la BIMIONAP *R*-**11a** et *S*-**11b** avec un rendement de 86 et 82 % respectivement.

La RMN ^{31}P indique des déplacements chimiques similaires à ceux de la BIMIONAP racémique **11** ($\delta = -16,32$ et $-18,63$, $J_{\text{PP}} = 35,5$ Hz). Malgré la mesure d'un pouvoir rotatoire opposé [(*R*)-**11a** : $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = +25,2^\circ$; (*S*)-**11b** : $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = -25,2^\circ$; ($c = 0,5$; CH_2Cl_2)], nous ne pouvons affirmer à ce stade que la configuration absolue des deux énantiomères a été totalement conservée lors de l'étape de méthylation (Schéma 38). Nous allons cependant considérer ici que c'est le cas et le démontrerons par la suite.

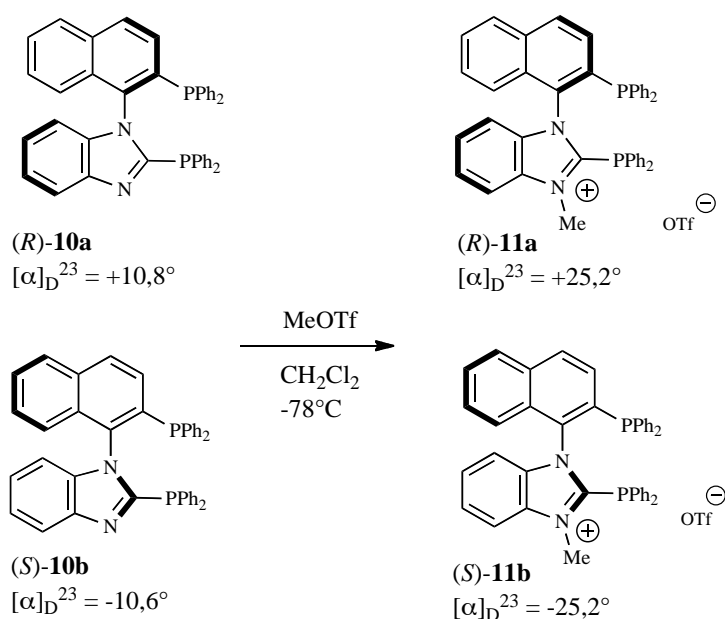


Schéma 38. Synthèse des énantiomères *R*- et *S*- de la BIMIONAP **11**.

V. 2. Synthèse des énantiomères de la H-MIOP.

Les deux énantiomères (*R*) et (*S*) (que l'on suppose optiquement purs) de la BIMIONAP **11a** et **11b** sont traités avec $\text{Et}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ dans CH_3CN à 50°C , suivant les conditions mises au point précédemment en série racémique. Après purification, les ligands H-MIOP (*R*)-**19a** et (*S*)-**19b** sont obtenus respectivement avec un rendement de 66 et 62 %.

Comme dans le cas précédent pour **11a** et **11b**, la mesure de leur pouvoir rotatoire [(*R*)-**19a** : $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = +42,5^\circ$; (*S*)-**19b** : $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = -43,5^\circ$; ($c = 0,5$; CHCl_3)] semble indiquer que la configuration absolue a été conservée au cours de l'étape de rupture de la liaison $\text{N}_2\text{C-P}$, mais ne permet cependant pas de l'affirmer.

Afin de confirmer le maintien de la configuration absolue des ligands **19a** et **19b** après les deux étapes (réaction de méthylation et rupture de la liaison $\text{N}_2\text{C-P}$), une réaction de dérivatisation a été envisagée à l'aide d'un complexe de palladium chiral (*R*)-**29** (Schéma 39).

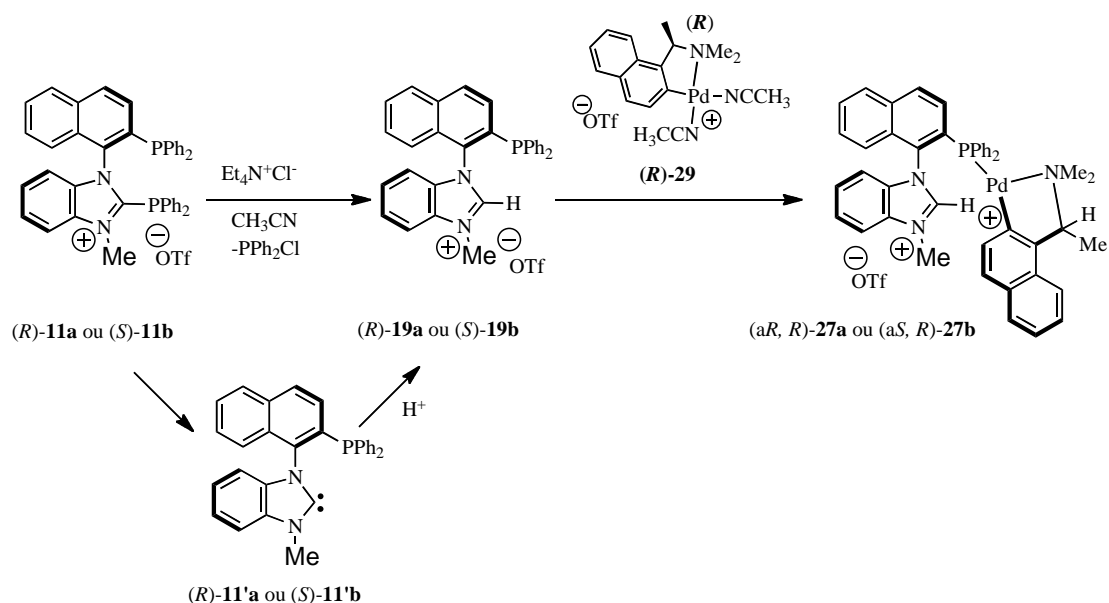


Schéma 39. Synthèse des complexes de palladium diastéréoisomériquement purs **27a** et **27b** à partir des énantiomères **11a** et **11b** de la BIMIONAP.

Tout d'abord la H-MIOP racémique **19** est additionnée sur une solution du complexe **(R)-29** dans CDCl_3 à température ambiante. L'analyse par RMN ^{31}P indique la présence de deux singulets dans un rapport 50/50 ($\delta = + 37,7$ et $39,5$ ppm) correspondant respectivement aux deux diastéréoisomères **27a-b** (*R, aS*) et (*R, aR*). Dans un deuxième temps, l'addition du complexe **(R)-29** indépendamment sur les deux H-MIOP **(R)-19a** et **(S)-19b** obtenus précédemment indique la présence que d'un seul signal en RMN ^{31}P [**(R)-19a** : $\delta = + 37,7$ ppm ; **(S)-19b** : $\delta = + 39,5$ ppm), permettant ainsi de confirmer leur pureté optique (Figure 17).

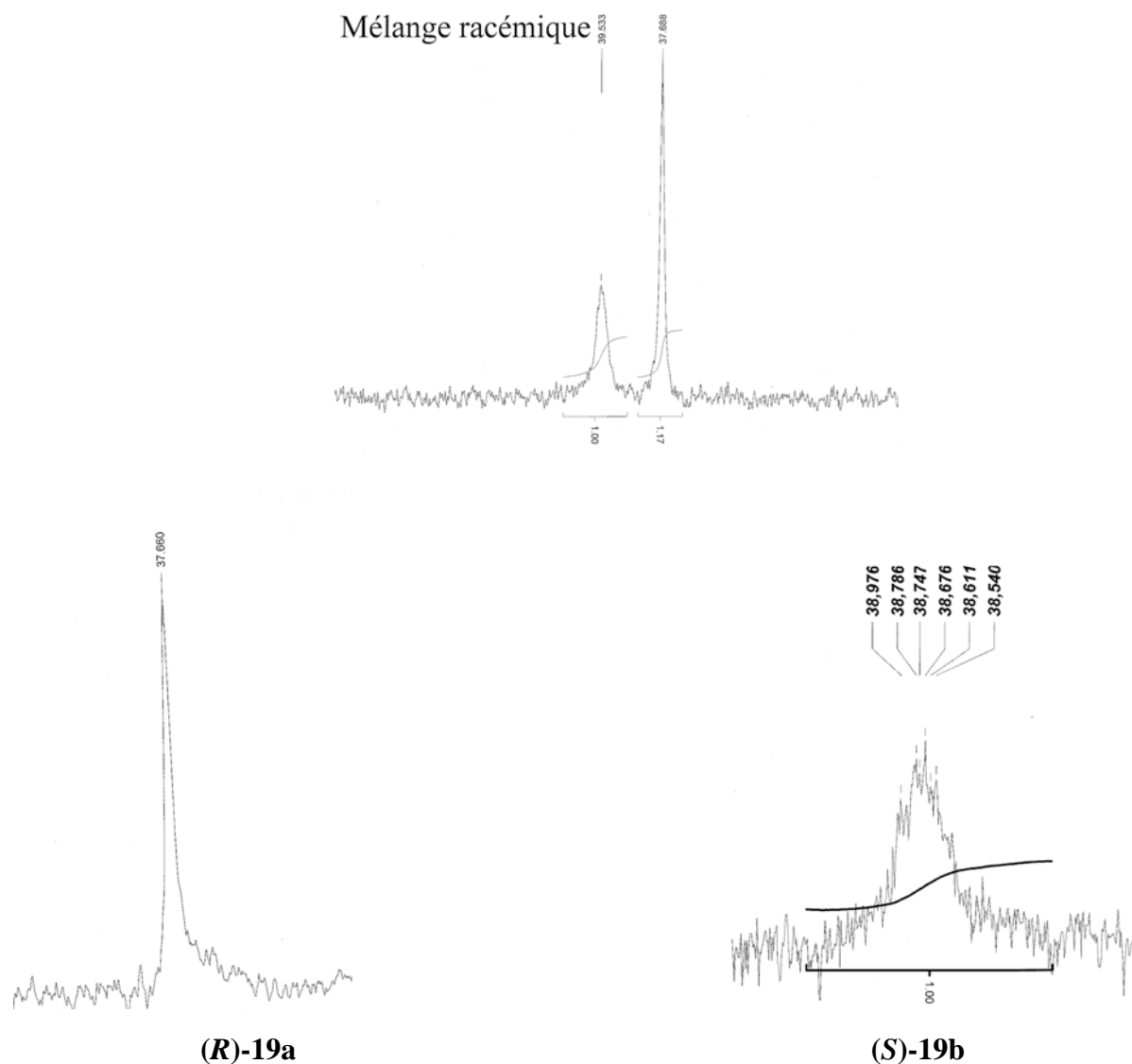


Figure 17. Dérivatisation de la H-MIOP en version racémique et chirale par addition du complexe (*R*)-**29**.

Ayant accès aux deux énantiomères de H-MIOP **19**, il est maintenant envisageable d'obtenir de nombreux complexes atropochiraux résolus à ligand NHC-phosphine.

Ainsi par exemple l'addition du complexe de palladium(II) $[(CH_3CN)_2PdCl_2]$ dans le CH_2Cl_2 en présence de 1,2 équivalent de Et_3N sur les deux H-MIOP chirales (*R*)-**19a** ou (*S*)-**19b** permet d'accéder après purification par chromatographie sur gel de silice aux deux complexes énantiopurs correspondants (*R*)-**16a** et (*S*)-**16b** avec un rendement de 85 et 79 % respectivement. La mesure de leur pouvoir rotatoire est en accord avec la conservation de la configuration absolue de départ [(*R*)-**16a** : $[\alpha]_D^{23} = + 42,1^\circ$; (*S*)-**16b** : $[\alpha]_D^{23} = - 41,5^\circ$, ($c = 0,2$; $CHCl_3$)] (Schéma 40).

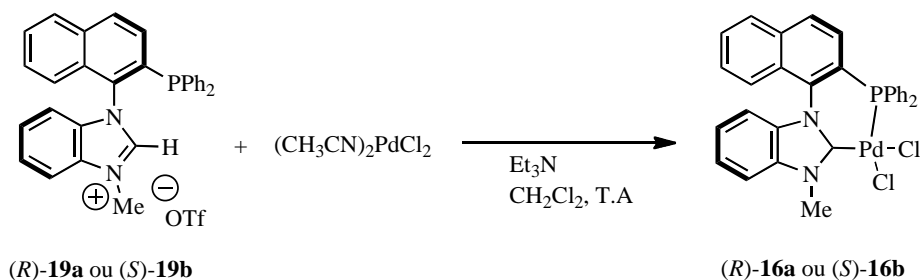


Schéma 40. Synthèse des complexes de PdCl_2 atropochiraux énantio purs **16a,b**.

V. 3. Synthèse de complexes de BIMIONAP- PdCl_2 et de NHC-phosphine- PdCl_2 énantio purs.

Un équivalent du complexe $[(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PdCl}_2]$ est ajouté à une solution de (*R*)- BIMIONAP **11a** ou (*S*)- BIMIONAP **11b** dans le THF à -20°C . Après purification, les deux complexes chiraux (*R*)- **13a** et (*S*)- **13b** sont obtenus avec un rendement de 97 et 90 % respectivement [(*R*)-**13a** : $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = +70,0^\circ$; $c = 0,2$; CH_2Cl_2 et (*S*)-**13b** : $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = -70,0^\circ$; ($c = 0,2$; CH_2Cl_2)] (Schéma 41).

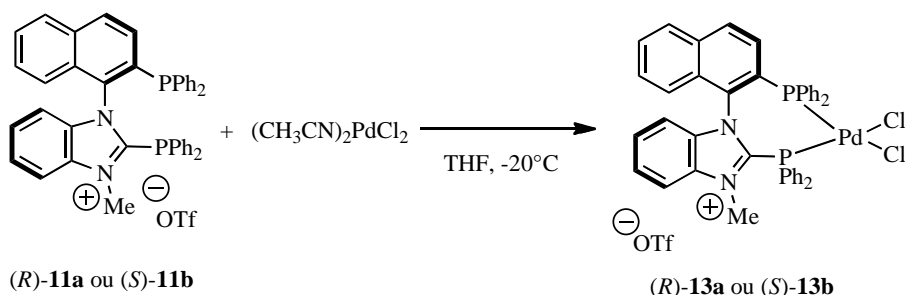


Schéma 41. Synthèse des complexes de BIMIONAP- PdCl_2 énantio purs **13a,b**.

Les deux complexes obtenus (*R*)-**13a** et (*S*)-**13b** sont ensuite traités avec $\text{Et}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ dans CH_3CN à 50°C . Après purification sur chromatographie sur gel de silice, les complexes NHC-phosphine- PdCl_2 correspondants (*R*)-**16a** et (*S*)-**16b** sont isolés avec un rendement similaire de 67 %. Les valeurs des pouvoirs rotatoires mesurées [(*R*)-**16a** : $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = +42,8^\circ$; $c = 0,5$; CHCl_3 et (*S*)-**16b** : $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = -42,1^\circ$; ($c = 0,5$; CHCl_3)] similaires à celles obtenus par la méthode de synthèse précédente confirment également la rétention de configuration au niveau de l'axe atropoisomérique (Schéma 42).

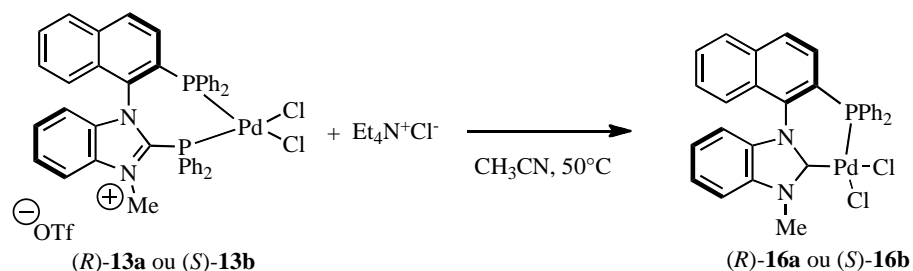


Schéma 42. Synthèse des complexes NHC-phosphine-PdCl₂ énantio purs **16a,b** par dégradation des complexes de BIMIONAP-PdCl₂ **13**.

Finalement, le complexe *(R)*-**16a** a été analysé par diffraction des rayons X après l'obtention de monocristaux dans un mélange de solvants CH₂Cl₂/CH₃OH/Et₂O à température ambiante (paramètre de Flack : -0,024(13) permettant de confirmer la configuration absolue *(R)*- (Figure 18).

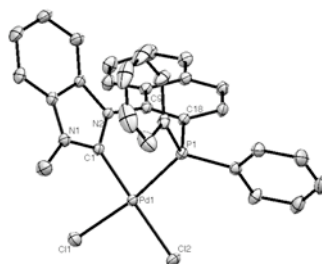


Figure 18. Diagramme ORTEP de la structure du complexe *(R)*-**16a** déterminée par DRX. Distances (Å) et angles (°) de liaison sélectionnés: C1-Pd1 = 1,9677(14) ; P1-Pd1 = 2,2309(4) ; C1-N1 = 1,3455(18); C1-N2 = 1,3672(19) ; Pd1-Cl1 = 2,3651(4) ; Pd1-Cl2 = 2,3291(4) ; C1-Pd1-Cl1 = 89,57(5) ; P1-Pd1-Cl2 = 96,197(15) ; N1-C1-N2 = 106,84(13).

Les distances et les angles mesurées pour *(R)*-**16a** sont comparables à ceux déterminés dans le cas du complexe **16** achiral.

V. 4. Etude théorique des barrières d'énantiomérisation des ligands obtenus.

Grâce à une étude théorique très préliminaire réalisée par le *Dr. Martial Boggio-Pasqua* du Laboratoire de chimie physique et quantique de l'IRSAMC à Toulouse, nous avons pu déterminer les barrières d'énantiomérisation de la H-MIOP **19**, de l'intermédiaire NHC-

phosphine **11'** et de la H-MOP (ligand de référence) synthétisée par Hayashi en 1994 (Schéma 43 et Tableau 11).⁴⁸

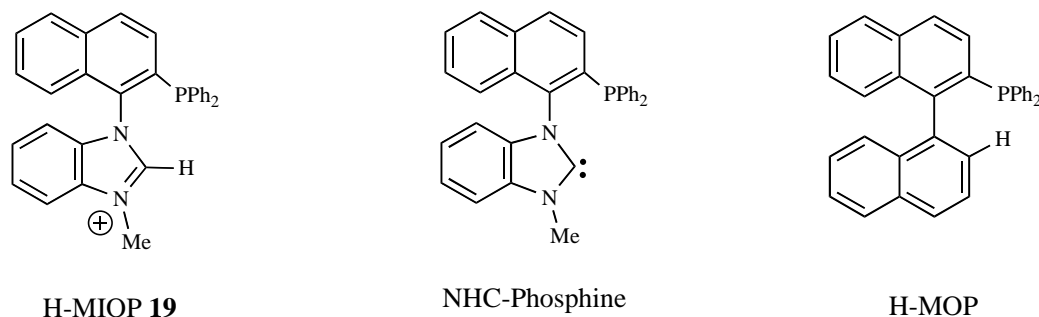


Schéma 43. Représentation de la H-MIOP **19**, de l'intermédiaire NHC-phosphine **11** et de la H-MOP.

	H-MIOP	NHC-phosphine	H-MOP
¹⁾ $\Delta E^\#_{0\text{ K}}$	32,48	26,27	39,64
²⁾ $\Delta G_{298\text{ K}}$	34,39	27,7	41,55
³⁾ $\Delta G_{298\text{ K}}(\text{CH}_3\text{CN})$	34,87	27,46	42,03

Tableau 11. 1) énergie de rotation (Kcal.mol^{-1}) dans le vide à 0 K ; 2) Energie libre (énergie de Gibbs) dans le vide à 298 K ; 3) Energie libre (Gibbs) dans l'acétonitrile ($\epsilon = 35,69$) à 298°K.

Ces résultats théoriques préliminaires confirment tout d'abord la stabilité configurationnelle de la H-MIOP **19** et de l'intermédiaire NHC-phosphine **11**. Cependant nous pouvons remarquer que la barrière d'énantiomérisation de la H-MIOP est inférieure à celle de la H-MOP. Ceci peut être expliqué par la présence d'un cycle à 5 chaînons dans la H-MIOP (contrairement à la H-MOP) qui modifie les angles au niveau des positions 2 et 2' entraînant ainsi une répulsion stérique moindre au niveau du squelette atropochiral.

⁴⁸ a) Y. Uozimi, N. Suzuki, A. Ogiwara, T. Hayashi, *Tetrahedron* **1994**, 50, 4293 ; b) T. Hayashi, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 354.

Conclusion.

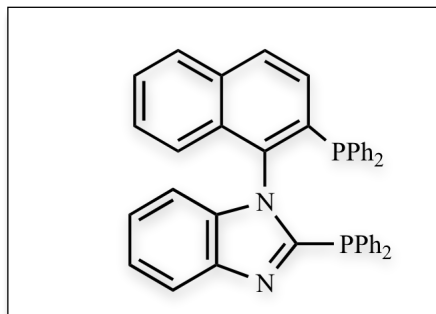
La synthèse de diphosphine neutre et de diphosphine à charge cationique proximale pauvres en électrons a été réalisée tout d'abord en série modèle phénylimidazole. Ensuite pour obtenir des ligands atropochiraux, le squelette naphtylbenzimidazole a été considéré permettant de préparer respectivement la BIMINAP **10** et la BIMIONAP **11**. L'étude de leur chimie de coordination par un complexe de palladium(II) $[(CH_3CN)_2PdCl_2]$ a conduit aux complexes correspondants stables **12** et **13** entièrement caractérisés y compris par diffraction des rayons X. Le dédoublement de la BIMINAP **10** a pu être réalisé à l'aide d'un complexe de Pd(II) chiral. Ces ligands ont été ensuite engagés dans diverses réactions catalytiques :

- Réactions de couplage C-C de type Suzuki et Sonogashira qui ont permis de comparer la différence de réactivité de la BIMINAP **10** et de la BIMIONAP **11**.
- Réactions d'activation C-H pour la synthèse des 2-pyrazolines à partir d'hydrazones.
- Réaction de Tsuji-Trost en version racémique et en version asymétrique avec des excès énantiomériques pouvant atteindre 90 % avec la BIMINAP **10**.
- Nous avons ensuite montré que les amidiniophosphines et ses complexes présentaient une liaison dative N_2C-P et étaient mieux décrits par des adduits donneur-accepteur de type NHC-phosphénium. Enfin par action de nucléophiles chargés, nous avons pu accéder à des ligands atropochiraux de type NHC-phosphine en série racémique mais également en version énantio pure.

Partie expérimentale

Experimental section

BIMINAP (10):



To a solution of **1** (1.0 g, 4.11 mmol) in Et₂O (110 mL) cooled to -78°C was added TMEDA (0.98 g, 8.64 mmol) and then BuLi (2.2 M in hexane, 3.95 mL, 8.64 mmol). The suspension was warmed to room temperature and stirred for 4 hours. After addition of chlorodiphenylphosphane (1.6 mL, 8.64 mmol) at -78°C, the solution was slowly warmed to room temperature and stirred for 2 hours. After addition of MeOH (0.20 mL, 4.94 mmol), the organic layer was washed with a saturated aqueous solution of NH₄Cl (3 x 20 mL). The organic layer was then extracted with additional Et₂O (60 mL), dried over MgSO₄ and concentrated under vacuum. Purification by chromatography on silica gel (pentane/ethyl acetate; 8/1) gave **10** as a solid residue (yield: 0.97 g, 39%). Recrystallization at -20°C from CH₂Cl₂/pentane gave white crystals.

m.p. 238-241 °C.

¹H NMR (CDCl₃, 298 K): δ = 8.03 (t, J_{HH} = 8.0 Hz, 2H, CH), 7.91 (d, J_{HH} = 8.0 Hz, 1H), 7.59-7.63 (m, 2H), 7.51 (dd, J_{PH} = 2.5 Hz, J_{HH} = 8.5 Hz, 1H), 7.39-7.48 (m, 3H, CH), 7.33-7.36 (m, 8H, CH), 7.15-7.31 (m, 9H, CH), 7.04 (td, J_{HH} = 7.2 Hz, J_{HH} = 1.2 Hz, 1H, CH), 6.93 (td, J_{HH} = 7.2 Hz, J_{HH} = 0.9 Hz, 1H, CH), 6.71 (d, J_{HH} = 8.4 Hz, 1H, CH), 6.47 (d, J_{HH} = 8.1 Hz, 1H, CH) ppm.

¹³C NMR (CDCl₃, 298 K): δ = 156.3 (d, J_{CP} = 9.1 Hz, C), 144.3 (d, J_{CP} = 1.0 Hz, C), 138.3 (C), 137.9 (dd, J_{CP} = 26.2 Hz, J_{CP} = 2.0 Hz, C), 137.0 (dd, J_{CP} = 15.6 Hz, J_{CP} = 1.5 Hz, C), 136.7 (d, J_{CP} = 12.1 Hz, C), 136.2 (d, J_{CP} = 13.1 Hz, C), 135.1 (d, J_{CP} = 5.0 Hz, C), 135.0 (d, J_{CP} = 22.1 Hz, 2 CH), 134.3 (d, J_{CP} = 22.1 Hz, 2 CH), 134.3 (C), 134.2 (d, J_{CP} = 1.0 Hz, C), 133.3 (dd, J_{CP} = 19.1 Hz, J_{CP} = 2.0 Hz, 2 CH), 133.2 (dd, J_{CP} = 18.1 Hz, J_{CP} = 2.0 Hz, 2 CH), 131.3 (dd, J_{CP} = 4.0 Hz, J_{CP} = 2.0 Hz, C), 130.2 (d, J_{CP} = 2.0 Hz, CH), 129.9 (CH),

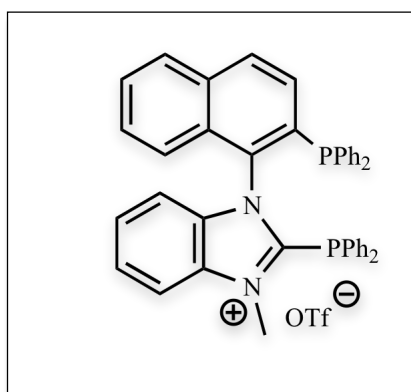
129.4 (CH), 129.0 (CH), 128.3-128.6 (m, 10 CH), 127.9 (CH), 127.4 (CH), 127.3 (CH), 123.4 (CH), 123.3 (d, J_{CP} = 2.0 Hz, CH), 122.3 (CH), 120.4 (CH), 110.9 (CH) ppm.

^{31}P NMR (CDCl_3 , 298 K): δ = -18.10 (d, J_{PP} = 32.8 Hz, P_n), -26.69 (d, J_{PP} = 32.8 Hz, P_b) ppm.

MS (DCI/ NH_3): m/z : 613 [$\text{M} + \text{H}^+$].

Elemental analysis: Calcd for $\text{C}_{41}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{P}_2$, 0.08 CH_2Cl_2 (619.44): calcd. C 79.67, H 4.87, N 4.53; found C 79.65, H 4.63, N 4.52.

BIMONAP (11):



To a solution of **10** (0.49 g, 0.80 mmol) in CH_2Cl_2 (20 mL) cooled to -78°C , was added methyl trifluoromethanesulfonate (0.09 mL, 0.80 mmol). The solution was then warmed to room temperature and stirred for 12 hours. After concentration under vacuum, the residue was washed with Et_2O (40 mL) affording a white

solid (yield: 0.59 g, 96%). Recrystallization at -20°C from $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Et}_2\text{O}$ gave white crystals.

m.p. 217-220 $^\circ\text{C}$.

^1H NMR (CD_3CN , 298 K): δ = 8.16 (d, J_{HH} = 8.5 Hz, 1H, CH), 8.04 (d, J_{HH} = 8.3 Hz, 1H, CH), 7.95 (d, J_{HH} = 8.6 Hz, 1H, CH), 7.58-7.66 (m, 2H, CH), 7.49-7.56 (m, 3H, CH), 7.36-7.47 (m, 7H, CH), 7.15-7.33 (m, 11H, CH), 7.09 (td, $J_{HH} = J_{PH}$ = 8.4 Hz, J_{HH} = 1.3 Hz, 1H, CH), 6.97 (dd, J_{HH} = 8.5 Hz, J_{HH} = 0.7 Hz, 1H, CH), 6.55 (d, J_{HH} = 8.5 Hz, 1H, CH), 3.81 (s, 3H, CH_3) ppm.

^{13}C NMR (CD_3CN , 298 K): δ = 153.6 (d, J_{CP} = 57.6 Hz, C), 136.3 (dd, J_{CP} = 17.1 Hz, J_{CP} = 1.8 Hz, C), 134.6 (d, J_{CP} = 23.1 Hz, CH), 134.5 (C), 134.4 (C), 134.3 (d, J_{CP} = 8.4 Hz, C), 134.3 (d, J_{CP} = 2.4 Hz, C), 134.2 (d, J_{CP} = 22.1 Hz, CH), 133.9 (C), 133.8 (C), 133.1 (d, J_{CP} = 20.0 Hz, CH), 133.0 (d, J_{CP} = 20.0 Hz, CH), 132.0 (CH), 131.3 (CH), 131.0 (CH), 129.9 (CH), 129.8 (d, J_{CP} = 7.2 Hz, CH), 129.6 (CH), 129.5 (CH), 129.4 (d, J_{CP} = 7.8 Hz, CH),

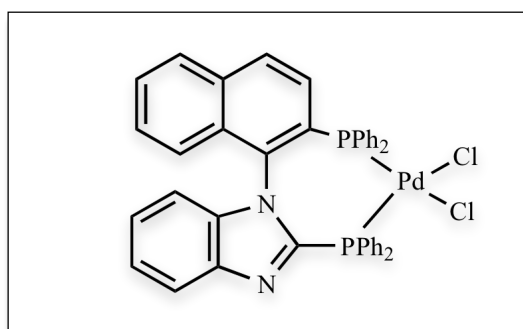
129.0 (d, $J_{CP} = 6.5$ Hz, CH), 128.9 (d, $J_{CP} = 8.5$ Hz, CH), 128.8 (CH), 128.6 (CH), 128.4 (CH), 128.0 (d, $J_{CP} = 7.8$ Hz, C), 127.8 (CH), 127.6 (CH), 126.6 (dd, $J_{CP} = 1.7$ Hz, $J_{CP} = 7.5$ Hz, C), 121.6 (d, $J_{CP} = 2.1$ Hz, CH), 121.2 (q, $J_{CF} = 320.8$, $CF_3SO_3^-$), 113.6 (CH), 113.3 (CH), 34.7 (CH₃) ppm.

^{31}P NMR (CD₃CN, 298 K): $\delta = -16.32$ (d, $J_{PP} = 35.5$ Hz, P_n), -18.63 (d, $J_{PP} = 35.5$ Hz, P_b) ppm.

MS (DCI/NH₃): m/z : 627 [M^+].

HRMS (ES⁺): calcd for C₄₂H₃₃N₂P₂ 627.2119; found, 627.2128.

Complex (12):



A mixture of complex PdCl₂(CH₃CN)₂ (0.15 g, 0.57 mmol) and **10** (0.35 g, 0.57 mmol) was dissolved in THF (20 mL) at -20°C and stirred for 2 hours. After concentration under vacuum, purification by chromatography on silica gel (acetone/CH₂Cl₂) gave a yellow solid (yield: 0.42 g, 94%). Recrystallization at -20°C from CH₃CN afforded yellow crystals.

m.p. 260-265 °C.

1H NMR (CD₃CN, 298 K): $\delta = 6.46$ (d, $J_{HH} = 8.2$ Hz, 1H, CH), 6.75-6.79 (m, 3H, CH), 6.90-6.94 (m, 1H, CH), 6.95-7.06 (m, 4H, CH), 7.17 (ddd, $J_{HH} = 1.1$ Hz, $J_{HH} = 7.2$ Hz, $J_{HH} = 8.3$ Hz, 1H, CH), 7.21 (dd, $J_{HH} = 8.9$ Hz, $J_{HP(n)} = 9.8$ Hz, 1H, CH), 7.28 (ddd, $J_{HH} = 1.4$ Hz, $J_{HH} = 7.0$ Hz, $J_{HH} = 8.4$ Hz, 1H, CH), 7.43-7.55 (m, 7H, CH), 7.59 (d_{broad}, $J_{HH} = 8.3$ Hz, 1H, CH), 7.63 (d_{broad}, $J_{HH} = 8.5$ Hz, 1H, CH), 7.66-7.71 (m, 2H, CH), 7.72 (d, $J_{HH} = 8.3$ Hz, 1H, CH), 7.78-7.86 (m, 6H, CH).

^{13}C NMR (CD₃CN, 298 K): $\delta = 121.0$ (CH) 121.2 (d, $J_{CP(b)} = 56.4$ Hz, C), 123.2 (d, $J_{CP(n)} = 54.8$ Hz, C), 123.7 (CH), 124.2 (CH), 124.8 (CH), 126.8 (d, $J_{CP(b)} = 69.9$ Hz, C), 127.5

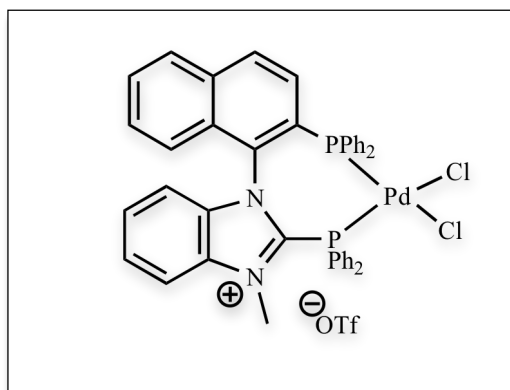
(d, $J_{\text{CP(b)}} = 12.9$ Hz, 2 CH), 128.0 (CH), 128.1 (d, $J_{\text{CP(n)}} = 11.7$ Hz, 2CH), 128.2 (CH), 128.3 (d, $J_{\text{CP(b)}} = 11.7$ Hz, 2 CH), 128.4 (CH), 128.4 (d, $J_{\text{CP(n)}} = 5.6$ Hz, CH), 128.5 (d, $J_{\text{CP(n)}} = 11.9$ Hz, 2 CH), 128.7 (CH), 129.3 (d, $J_{\text{CP(n)}} = 6.0$ Hz, C), 129.5 (dd, $J_{\text{CP(b)}} = 4.6$ Hz, $J_{\text{CP(n)}} = 46.2$ Hz, C), 129.9 (d, $J_{\text{CP(n)}} = 9.1$ Hz, CH), 131.3 (d, $J_{\text{CP(b)}} = 3.1$ Hz, CH), 131.4 (d, $J_{\text{CP(n)}} = 2.8$ Hz, CH), 131.5 (d, $J_{\text{CP(b)}} = 2.5$ Hz, CH), 131.6 (d, $J_{\text{CP(n)}} = 2.6$ Hz, CH), 134.1 (d, $J_{\text{CP(n)}} = 4.2$ Hz, C), 134.7 (CH), 134.8 (d, $J_{\text{CP(n)}} = 10.6$ Hz, 2 CH), 134.9 (d, $J_{\text{CP(b)}} = 10.4$ Hz, 2 CH), 135.2 (d, $J_{\text{CP(n)}} = 1.8$ Hz, C), 135.5 (d, $J_{\text{CP(b)}} = 13.1$ Hz, 2 CH), 135.8 (C), 143.1 (d, $J_{\text{CP(b)}} = 13.6$ Hz, C), 144.8 (dd, $J_{\text{CP(b)}} = 78.8$ Hz, $J_{\text{CP(n)}} = 6.3$ Hz, C).

^{31}P NMR (CD_3CN , 298 K): $\delta = +13.60$ (P_b), $+25.40$ (P_n).

MS (ES^+): m/z : 753 [$\text{M} - \text{Cl}$] $^+$.

HRMS (ES^+): calcd for $\text{C}_{41}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{P}_2\text{ClPd}$ 753.0608; found, 753.0610.

Complex (13):



A mixture of complex $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ (0.31 g, 1.18 mmol) and **11** (0.92 g, 1.18 mmol) was dissolved in THF (50 mL) at -20°C and stirred for 2 hours. After concentration under vacuum, the residue was washed with Et_2O (50 mL) affording an orange solid (yield: 1.1 g, 97%).

Recrystallization at -20°C from CH_2Cl_2 /pentane gave yellow crystals.

m.p. 206-210 $^\circ\text{C}$.

^1H NMR (CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = 8.43$ (ddd, $J_{\text{PH(b)}} = 13.4$ Hz, $J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 2H, CH), 7.78-7.84 (m, 5H, CH), 7.61-7.76 (m, 16H, CH), 7.38 (ddd, $J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, $J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 1H, CH), 7.19 (dd, $J_{\text{PH(n)}} = 9.9$ Hz, $J_{\text{HH}} = 8.9$ Hz, 1H, CH), 7.14 (m, 1H, CH), 7.03 (pseudo-td, $J_{\text{PH(n)}} = 2.9$ Hz, $J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 2H, CH), 6.91 (m, 1H, CH), 6.56 (d, $J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, 1H, CH), 3.98 (s, 3H, CH_3).

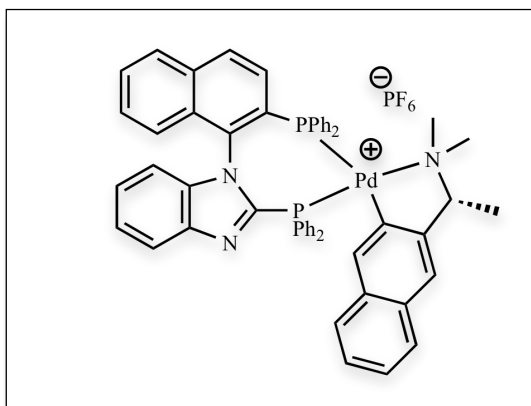
^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = 146.1$ (d, $J_{\text{CP(b)}} = 29.4$ Hz, C), 135.4 (CH), 135.2 (2 CH), 135.3 (C), 135.1 (C), 134.5 (d, $J_{\text{CP(b)}} = 14.6$ Hz, C), 134.3 (d, $J_{\text{CP(n)}} = 10.8$ Hz, 2 CH),

133.5 (d, $J_{CP} = 2.7$ Hz, CH), 133.1 (d, $J_{CP} = 2.6$ Hz, CH), 132.9 (C), 132.3 (CH), 132.2 (CH), 132.1 (CH), 131.9 (d, $J_{CP(n)} = 3.8$ Hz, C), 130.4 (CH), 130.3 (CH), 129.5 (d, $J_{CP(b)} = 12.9$ Hz, 2 CH), 129.4 (CH), 128.9 (d, $J_{CP(n)} = 15.5$ Hz, 2 CH), 128.8 (d, $J_{CP(b)} = 12.1$ Hz, C), 128.8 (d, $J_{CP(b)} = 17.8$ Hz, CH), 128.7 (CH), 128.6 (CH), 128.3 (d, $J_{CP(n)} = 6.7$ Hz, CH), 128.0 (CH), 126.3 (d, $J_{CP(n)} = 64.1$ Hz, C), 124.9 (CH), 123.4 (d, $J_{CP(b)} = 61.5$ Hz, C), 123.3 (d, $J_{CP(n)} = 56.6$ Hz, C), 122.0 (d, $J_{CP(b)} = 22.0$ Hz, C), 120.7 (q, $J_{CF} = 323.3$ Hz, $CF_3SO_3^-$), 114.3 (CH), 113.7 (CH), 36.8 (CH_3).

^{31}P NMR (CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta = +18.80$ (P_b), $+24.05$ (P_n).

HRMS (ES^+): calcd for $C_{42}H_{33}N_2P_2Cl_2Pd$ 803.0531; found, 803.0424.

Resolution of *rac*-BIMINAP (14):

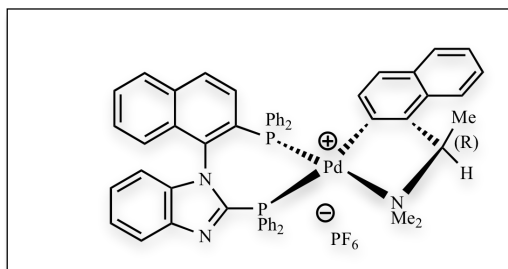


Rac-biminap **10** (0.51 g, 0.83 mmol)

and (+)-di- μ -chlorobis[(*R*)-dimethyl(1-(1-naphthyl)ethyl)aminato- C^2,N]dipalladium(II) (0.28 g, 0.42 mmol) were placed under an atmosphere of argon in a schlenk tube. After addition of CH_2Cl_2 (30 mL), the mixture was stirred at room temperature for 3 h. After

evaporation under vacuum of CH_2Cl_2 , the residue was dissolved in MeOH (30 mL) and added to a solution of ammonium hexafluorophosphate (0.15 g, 0.91 mmol) in H_2O (30 mL). After stirring at room temperature for 1 h, and then extraction with CH_2Cl_2 (2 x 30 mL), the organic layer was dried over $MgSO_4$ and evaporated under vacuum affording a yellow solid residue as a mixture of four diastereoisomers **13a-d** (0.85 g, 96%).

A first crystallization of the crude mixture from CH_2Cl_2/Et_2O at room temperature gave mainly the isomers **13a-b** as a solid residue which was then recrystallized from CH_2Cl_2/Et_2O at room temperature affording pure (**13a-b** (*S*)-*cis*, (*R*)-*cis*) (0.37 g, 42%) as yellow crystals. The mother liquor was then evaporated, and after recrystallization from pentane/ CH_2Cl_2 at room temperature, the isomers (**13c-d** (*S*)-*trans*, (*R*)-*trans*) (0.35 g, 40%) were obtained in a pure form as yellow crystals.

14a-b:

Optical rotation: $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = +397^\circ$, ($c = 0.6$, CHCl_3)

NMR assignment: ^Amajor isomer (90%),
^Bminor isomer (10%).

¹H NMR (CDCl₃, 298 K): $\delta = 7.81\text{--}7.76$ (m, 2H, $\text{H}_{\text{ar}}^{\text{A+B}}$), $7.71\text{--}7.28$ (m, 24H, $\text{H}_{\text{ar}}^{\text{A+B}}$), $7.19\text{--}6.77$ (m, 12H, $\text{H}_{\text{ar}}^{\text{A+B}}$), $6.64\text{--}6.41$ (m, 2H, $\text{H}_{\text{ar}}^{\text{A+B}}$), $4.49\text{--}4.45$ (m, 1.1H, $\text{CH}^{\text{A+B}}$), 3.53 (s, 3.3H, $\text{NCH}_3^{\text{A+B}}$), 2.08 (s, 3H, NCH_3^{A}), 2.00 (s, 0.3H, NCH_3^{B}), 1.45 (d, $J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, 3H, CH_3^{A}), 1.33 (d, $J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, 0.3 CH_3^{B}) ppm.

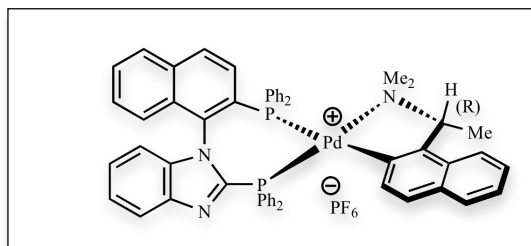
¹³C NMR (CDCl₃, 298 K): $\delta = 156.1$ (dd, $J_{\text{CP}} = 8.3$ Hz, $J_{\text{CP}} = 117.9$ Hz, C^{A}), 150.3 (s, C^{A}), 150.2 (s, C^{B}), 146.9 (d, $J_{\text{CP}} = 66.6$ Hz, C^{B}), 143.2 (d, $J_{\text{CP}} = 13.5$ Hz, C^{B}), 142.8 (d, $J_{\text{CP}} = 11.3$ Hz, C^{A}), 135.7 (s, C), 135.5 (s, C), 135.0–134.0 (m, CH), 133.7 (d, $J_{\text{CP}} = 4.1$ Hz, C), 132.5–131.9 (m, CH, C), 131.8 (s, CH), 131.7 (s, CH), 131.6 (s, CH), 131.2 (d, $J_{\text{CP}} = 5.0$ Hz, C), 130.9 (d, $J_{\text{CP}} = 9.3$ Hz, CH), 130.3–130.1 (m, CH), 129.7 (d, $J_{\text{CP}} = 11.3$ Hz, CH), 129.5 (d, $J_{\text{CP}} = 10.1$ Hz, CH), 129.2 (d, $J_{\text{CP}} = 10.1$ Hz, CH), 129.1–128.8 (m, CH, C), 128.4 (s, CH), 128.3–128.1 (m, CH), 127.8 (s, CH), 126.5 (brs, CH), 126.3 (s, CH), 126.2 (d, $J_{\text{CP}} = 28.9$ Hz, C), 125.5 (s, CH), 125.3 (s, CH), 125.1 (s, CH), 124.6 (d, $J_{\text{CP}} = 6.3$ Hz, CH), 124.5 (s, CH), 124.3 (s, CH), 124.0 (s, CH), 123.4 (s, CH), 122.6 (d, $J_{\text{CP}} = 49.0$ Hz, C), 120.7 (s, CH), 120.6 (d, $J_{\text{CP}} = 37.7$ Hz, C), 120.5 (s, CH), 112.6 (CH^{A}), 111.7 (CH^{B}), 74.0 (brs, CH^{B}), 73.7 (brs, CH^{A}), 55.4 ($\text{CH}_3^{\text{A+B}}$), 50.7 (s, CH_3^{A}), 49.5 (s, CH_3^{B}), 24.6 (CH_3^{A}), 23.8 (CH_3^{B}) ppm.

³¹P NMR (CDCl₃, 298 K): $\delta = 37.65$ (d, $J_{\text{PP}} = 46.3$ Hz, P_{A}), 26.33 (d, $J_{\text{PP}} = 47.4$ Hz, P_{B}), 8.42 (d, $J_{\text{PP}} = 47.4$ Hz, P_{B}), 4.05 (d, $J_{\text{PP}} = 46.3$ Hz, P_{A}), -144.23 (sept, $J_{\text{PF}} = 712.5$ Hz, PF_6) ppm.

14a-d:

MS (FAB⁺): m/z 916 [M^+].

HRMS (ES⁺): calcd for $\text{C}_{55}\text{H}_{46}\text{N}_3\text{P}_2\text{Pd}$: 916.2220. Found: 916.2134.

14c-d:

Optical rotation: $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = -355^{\circ}$, ($c = 0.5$ in CHCl_3).

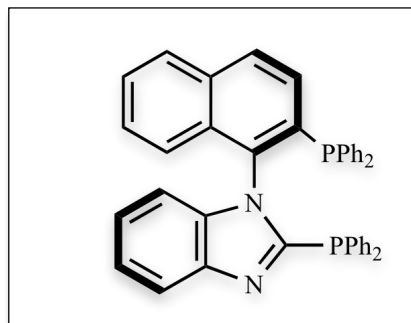
NMR assignment: ^Amajor isomer (55%),
^Bminor isomer (45%).

¹H NMR (CDCl₃, 500.33 MHz): $\delta = 8.54$ (m, 1H, H_{ar}^A), 7.86 (d, $J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, 1H, H_{ar}), 7.79 (d, $J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, 1H, H_{ar}), 7.75-7.65 (m, 19H, H_{ar}), 7.56-7.01 (m, 37H, H_{ar}), 6.95-6.82 (m, 6H, H_{ar}), 6.77 (brd, $J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 1H, H_{ar}^A), 6.69 (pseudo-q, $J_{\text{HH}} = J_{\text{PH}} = J_{\text{PH}} = 7.3$ Hz, 1H, H_{ar}^B), 6.60 (d, $J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, 1H, H_{ar}), 6.53 (pseudo-q, $J_{\text{HH}} = J_{\text{PH}} = J_{\text{PH}} = 6.8$ Hz, 1H, H_{ar}^A), 6.48 (t, $J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 2H, H_{ar}), 5.96 (d, $J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, 1H, H_{ar}), 4.41 (pseudo-quint, $J_{\text{HH}} = J_{\text{PH}} = 5.8$ Hz, 1H, CH^A), 4.35 (pseudo-quint, $J_{\text{HH}} = J_{\text{PH}} = 5.8$ Hz, 1H, CH^B), 2.47 (brs, 3H, NCH₃^A), 2.39 (d, $J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 3H, CH₃^A), 2.37 (d, $J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 3H, CH₃^B), 2.19 (brs, 3H, NCH₃^B), 2.10 (s, 3H, NCH₃^A), 2.00 (s, 3H, NCH₃^B) ppm.

¹³C NMR (CDCl₃, 298 K): $\delta = 160.7$ (dd, $J_{\text{CP}} = 4.3$ Hz, $J_{\text{CP}} = 11.1$ Hz, C^A), 159.7 (dd, $J_{\text{CP}} = 3.3$ Hz, $J_{\text{CP}} = 7.9$ Hz, C^B), 147.8 (d, $J_{\text{CP}} = 2.0$ Hz, C^A), 147.1 (d, $J_{\text{CP}} = 1.0$ Hz, C^B), 146.5 (dd, $J_{\text{CP}} = 2.6$ Hz, $J_{\text{CP}} = 63.0$ Hz, C^A), 145.6 (dd, $J_{\text{CP}} = 79.5$ Hz, $J_{\text{CP}} = 5.7$ Hz, C^B), 143.1 (d, $J_{\text{CP}} = 13.8$ Hz, C^B), 142.6 (d, $J_{\text{CP}} = 11.3$ Hz, C^A), 136.3 (s, C), 135.7 (s, C), 135.4-134.4 (m, CH, C), 133.4 (d, $J_{\text{CP}} = 3.8$ Hz, C_A), 133.2 (brs, CH), 132.5 (s, CH), 132.3 (s, CH), 132.0 (s, CH), 131.8 (d, $J_{\text{CP}} = 2.1$ Hz, CH_A), 131.7 (d, $J_{\text{CP}} = 2.0$ Hz, CH), 131.5 (d, $J_{\text{CP}} = 2.6$ Hz, CH_A), 131.4 (s, C), 131.3 (s, C), 131.2 (d, $J_{\text{CP}} = 2.7$ Hz, CH_B), 131.1-130.8 (m, CH, C), 130.5-130.0 (m, CH, C), 129.6 (d, $J_{\text{CP}} = 10.9$ Hz, CH_A), 129.5 (d, $J_{\text{CP}} = 10.7$ Hz, CH_B), 129.4 (d, $J_{\text{CP}} = 5.3$ Hz, C_B), 129.2 (d, $J_{\text{CP}} = 5.9$ Hz, C_A), 129.1 (d, $J_{\text{CP}} = 9.8$ Hz, CH_A), 128.8 (s, CH), 128.77 (s, CH), 128.6-128.2 (m, CH), 128.1 (s, CH), 127.8 (s, CH), 127.7-127.2 (m, CH, C), 126.6 (d, $J_{\text{CP}} = 5.4$ Hz, CH_B), 126.4 (s, CH), 126.3 (s, CH), 126.1-125.8 (m, CH, C), 125.4 (pseudo-t, $J_{\text{CP}} = J_{\text{CP}} = 7.2$ Hz, CH_A), 125.1 (s, CH), 125.0 (s, CH), 124.9 (s, CH), 124.8 (d, $J_{\text{CP}} = 32.0$ Hz, C_A), 124.5 (d, $J_{\text{CP}} = 29.9$ Hz, C_B), 124.4 (s, CH), 124.0 (s, CH), 123.9 (s, CH), 123.7 (s, CH), 123.6 (s, CH), 123.5 (s, CH), 123.4 (s, CH), 121.7 (d, $J_{\text{CP}} = 51.0$ Hz, C_A), 121.1 (d, $J_{\text{CP}} = 37.7$ Hz, C_A), 120.7 (s, CH), 120.6 (s, CH), 119.7 (d, $J_{\text{CP}} = 51.8$ Hz, C_B), 112.8 (s, CH), 111.7 (s, CH), 76.8 (brs, CH_A), 76.5 (brs, CH_B), 51.4 (d, $J_{\text{CP}} = 2.3$ Hz, CH₃^B), 51.2 (d, $J_{\text{CP}} = 2.1$ Hz, CH₃^A), 49.6 (d, $J_{\text{CP}} = 2.7$ Hz, CH₃^A), 48.9 (s, CH₃^B), 24.9 (s, CH₃^B), 24.8 (s, CH₃^A) ppm.

^{31}P NMR (CDCl_3 , 298 K): δ = 33.86 (d, J_{PP} = 40.2, P_A), 21.41 (d, J_{PP} = 41.2, P_B), 8.88 (d, J_{PP} = 41.2, P_B), 2.43 (d, J_{PP} = 40.2, P_A), -144.23 (sept, J_{PF} = 712.5, PF_6) ppm.

(*R*)-BIMINAP 10a:

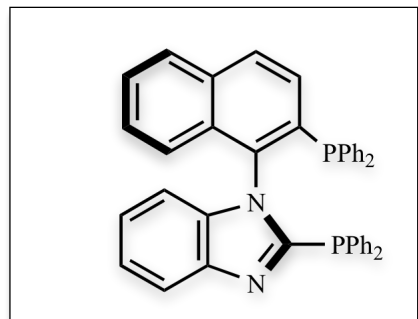


To a solution of 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane (0.07 g, 0.17 mmol) in CH_2Cl_2 (10 mL) was added a solution of diastereoisomers **3a-b** (0.18 g, 0.17 mmol) in CH_2Cl_2 (10 mL). After stirring for 3 h at room temperature, the solvent was removed under vacuum and the residue was purified by flash chromatography (pentane/EtOAc: 80/20) giving the enantiomer (*R*)-**1a** (0.08 g, 76%) as a white solid. Recrystallization at room temperature from CH_2Cl_2 /pentane afforded (*R*)-**1a** as white crystals.

m.p. 219-221°C.

Optical rotation: $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = +10.8^\circ$, $c = 0.5$ in CHCl_3 .

(*S*)-BIMINAP10b:

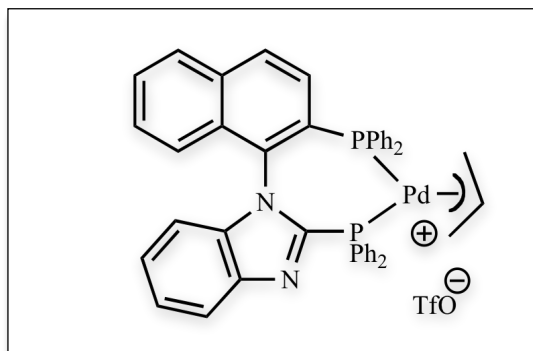


To a solution of 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane (0.04 g, 0.17 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) was added a solution of diastereoisomers **3c-d** (0.10 g, 0.17 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL). After stirring for 3 days at room temperature, the solvent was removed under vacuum and the residue was purified by flash chromatography (pentane/EtOAc: 80/20) giving the enantiomer (*S*)-**1b** (0.05 g, 81%) as a white solid. Recrystallization at room temperature from CH_2Cl_2 /pentane afforded (*S*)-**1b** as white crystals.

m.p. 223-225°C.

Optical rotation: $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = -10.6^\circ$, $c = 0.5$ in CHCl_3 .

Complex 15:



A mixture of bis(acetonitrile)- η^3 -allylpalladium triflate (0.13 g, 0.33 mmol) and *rac*-Biminap **10** (0.20 g, 0.33 mmol) was dissolved in CH_2Cl_2 (10 mL) and stirred at room temperature for 2 hours. After evaporation of the solvent under vacuum, the residue was washed with Et_2O (20 mL) affording a yellow solid.

Recrystallization at room temperature from CH_3CN gave pale yellow crystals as a mixture (50/50) of two diastereoisomers **14a-b** (0.22 g, 75%).

^1H NMR (DMSO, 298 K): δ = 7.92-7.82 (m, 4H, H_{ar}), 7.76-7.49 (m, 30H, H_{ar}), 7.37-7.28 (m, 6H, H_{ar}), 7.15-6.95 (m, 12H, H_{ar}), 6.84-6.77 (m, 4H, H_{ar}), 6.50-6.41 (m, 4H, H_{arom}), 6.26-6.11 (m, 2H, CH_{All}), 4.31-4.16 (m, 4H, $\text{CH}_{2\text{All}}$), 4.02 (pseudo-t, $J_{\text{HH}} = J_{\text{HP}} = 5.2$, 1H, $\text{CH}_{2\text{All}}$), 3.85 (pseudo-t, $J_{\text{HH}} = J_{\text{HP}} = 5.4$, 1H, $\text{CH}_{2\text{All}}$), 3.35-3.25 (m, 2H, $\text{CH}_{2\text{All}}$) ppm.

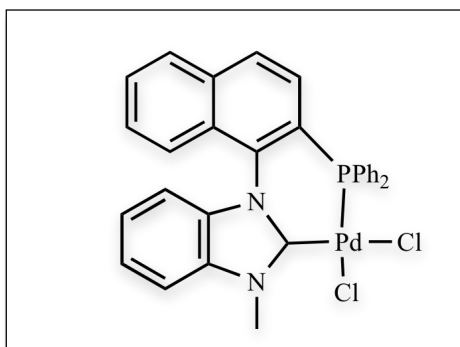
^{13}C NMR (DMSO, 298 K): δ = 146.8 (d, $J_{\text{CP}} = 71.6$, C), 146.6 (d, $J_{\text{CP}} = 69.7$, C), 142.3 (d, $J_{\text{CP}} = 14.8$, C), 142.2 (d, $J_{\text{CP}} = 12.6$, C), 137.1 (s, C), 136.9 (s, C), 135.6 (d, $J_{\text{CP}} = 16.2$, CH), 135.5 (d, $J_{\text{CP}} = 15.7$, CH), 135.1 (s, C), 135.0 (s, C), 134.7 (d, $J_{\text{CP}} = 16.7$, CH), 134.6 (d, $J_{\text{CP}} = 16.4$, CH), 134.5 (d, $J_{\text{CP}} = 7.5$, C), 134.2 (s, C), 134.1 (d, $J_{\text{CP}} = 14.2$, CH), 133.8 (d, $J_{\text{CP}} = 13.8$, CH), 133.5 (d, $J_{\text{CP}} = 13.1$, CH), 132.3 (s, CH), 132.0 (s, CH), 131.9 (s, CH), 131.8 (s, CH), 131.7 (s, CH), 130.9 (d, $J_{\text{CP}} = 45.5$, C), 130.6 (d, $J_{\text{CP}} = 7.7$, CH), 130.4 (d, $J_{\text{CP}} = 30.5$, CH), 130.3-129.7 (m, CH, C), 129.3 (d, $J_{\text{CP}} = 15.3$, CH), 129.2 (d, $J_{\text{CP}} = 11.4$, CH), 129.1 (d, $J_{\text{CP}} = 11.3$, CH), 129.0-128.8 (m, CH), 128.6 (s, CH), 128.5 (s, CH), 127.1 (d, $J_{\text{CP}} = 6.1$, CH), 125.7 (d, $J_{\text{CP}} = 48.6$, C), 125.2 (brs, CH), 124.6 (s, CH), 124.5 (s, CH), 124.1 (s, CH), 123.8 (s, CH), 123.7 (s, CH), 123.0 (d, $J_{\text{CP}} = 49.9$, C), 120.7 (q, $J_{\text{CF}} = 320.8$, CF_3SO_3^-), 120.0 (s, CH), 119.9 (s, CH), 113.1 (s, CH), 113.0 (s, CH), 81.7 (d, $J_{\text{CP}} = 27.1$, $\text{CH}_{2\text{All}}$), 80.4 (d, $J_{\text{CP}} = 27.0$, $\text{CH}_{2\text{All}}$), 76.1 (d, $J_{\text{CP}} = 28.6$, $\text{CH}_{2\text{All}}$), 74.6 (d, $J_{\text{CP}} = 26.9$, $\text{CH}_{2\text{All}}$).

^{31}P NMR (DMSO, 298 K): δ = 19.69 (d, $J = 45.8$, P_{A}), 19.14 (d, $J = 45.3$, P_{B}), 11.48 (d, $J = 45.8$, P_{A}), 10.70 (d, $J = 45.3$, P_{B}).

MS (ES^+): m/z 759 [M^+].

HRMS (ES^+): calcd for $\text{C}_{44}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{P}_2\text{Pd}$: 759.1326. Found: 759.1356.

Complex 16:



A mixture of tetraethylammonium chloride (0.109 g, 0.66 mmol) and (BIMIONAP)PdCl₂ **12** (0.418 g, 0.44 mmol), was dissolved in CH₃CN (20 mL) and stirred at 50°C for 3 hours. After evaporation of the solvent, the solid residue was purified by flash chromatography on silica gel (CH₂Cl₂/acetone) affording a yellow solid (yield: 0.17 g, 62%).

Recrystallisation at room temperature from a CH₂Cl₂/MeOH/Et₂O mixture gave complex **15** as yellow crystals.

dec. p. 250°C.

¹H NMR (CDCl₃, 298 K): δ = 8.08 (d, J_{HH} = 8.4, 1H, H_{ar}), 8.03 (d, J_{HH} = 8.2, 1H, H_{ar}), 7.75 (pseudo t, J_{HH} = 7.2 Hz, J_{HH} = 7.6 Hz, 1H, H_{ar}), 7.67 (d, J_{HH} = 8.5 Hz, 1H, H_{ar}), 7.62-7.56 (m, 5H, H_{ar}), 7.53-7.50 (m, 2H, H_{ar}), 7.28-7.24 (m, 4H, H_{ar}), 7.17-7.12 (m, 3H, H_{ar}), 7.04 (pseudo t, J_{HH} = 8.7 Hz, J_{PH} = 9.5 Hz, 1H, H_{ar}), 6.74 (d, J_{HH} = 8.2 Hz, 1H, H_{ar}), 4.36 (s, 3H, CH₃N) ppm.

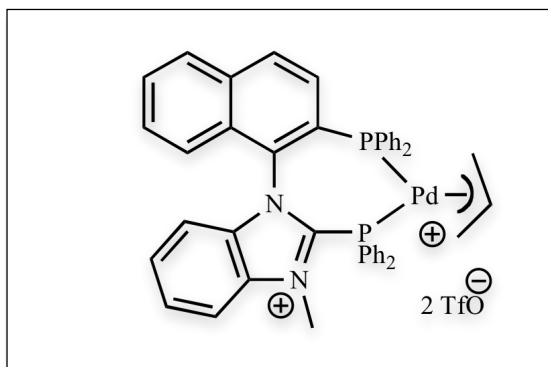
¹³C NMR (CDCl₃, 298 K): δ = 170.5 (s, NCN), 138.9 (d, J_{CP} = 8.6 Hz, C_{ar}), 136.9 (s, C_{ar}), 136.0 (d, J_{CP} = 1.9 Hz, C_{ar}), 135.6 (d, J_{CP} = 10.5 Hz, CH_{ar}), 133.5 (s, C_{ar}), 132.5 (d, J_{CP} = 3.0 Hz, CH_{ar}), 131.7 (d, J_{CP} = 2.4 Hz, CH_{ar}), 129.8 (d, J_{CP} = 8.6 Hz, CH_{ar}), 129.2 (s, CH_{ar}), 128.9 (s, CH_{ar}), 128.6 (d, J_{CP} = 12.0 Hz, CH_{ar}), 128.3 (brs, CH_{ar}), 128.2 (s, CH_{ar}), 127.2 (d, J_{CP} = 6.4 Hz, C_{ar}), 126.9 (d, J_{CP} = 57.9 Hz, C_{ar}), 126.5 (d, J_{CP} = 5.5 Hz, CH_{ar}), 124.7 (s, CH_{ar}), 124.3 (s, CH_{ar}), 124.1 (s, CH_{ar}), 122.4 (d, J_{CP} = 55.3 Hz, C_{ar}), 121.6 (d, J_{CP} = 54.3 Hz, C_{ar}), 112.7 (s, CH_{ar}), 110.9 (s, CH_{ar}), 35.9 (s, CH₃N) ppm.

³¹P NMR (CDCl₃, 298 K): δ = +23.16 ppm.

MS (FAB⁺): m/z 583 [M - Cl]⁺.

HRMS (ES⁺): calcd for C₃₂H₂₆ClN₃PPd 624.0596; Found, 624.0632 [M - Cl + CH₃CN]⁺.

Complex 17:



A mixture of complex bis(acetonitrile)- η^3 -allylpalladium triflate (0.106 g, 0.28 mmol) and BIMIONAP **11** (0.22 g, 0.28 mmol), was dissolved in CH_2Cl_2 (10 mL) and stirred at room temperature for 2 hours. After filtration and evaporation of the solvent, the residue was washed with Et_2O (3 x 10 mL) affording a

yellow solid as a mixture (60/40) of two diastereoisomers **16a,b** (yield: 0.255 g, 84%).

NMR assignment: ^Amajor isomer, ^Bminor isomer.

¹H NMR (CD_3CN , 298 K): δ = 8.26 (dd, J_{HH} = 7.6 Hz, J_{PH} = 13.6 Hz, 1.5H, H_{ar}), 8.18 (dd, J_{HH} = 7.3 Hz, J_{PH} = 13.5 Hz, 2.2H, H_{ar}), 7.93-7.30 (m, 35H, H_{ar}), 7.26-7.10 (m, 6H, H_{ar}), 7.06-7.00 (m, 3.4H, H_{ar}), 6.93-6.89 (m, 1.7H, H_{ar}), 6.75-6.71 (m, 3.7H, H_{ar}), 6.63 (d, J_{HH} = 8.4 Hz, 1H, H_{ar}), 6.31-6.22 (m, 1.8H, CH_{Allyl}), 5.29-5.25 (m, 1.8H, CH_2Allyl), 4.56 (pseudo t, $J_{\text{HH}} = J_{\text{PH}} = 5.8$ Hz, 1H, CH_2Allyl), 4.46 (dd, $J_{\text{HH}} = 10.2$ Hz, $J_{\text{PH}} = 13.9$ Hz, 0.9H, CH_2Allyl), 4.39 (dd, $J_{\text{HH}} = 11.3$ Hz, $J_{\text{PH}} = 11.8$ Hz, 0.7H, CH_2Allyl), 4.27 (pseudo t, $J_{\text{HH}} = J_{\text{PH}} = 5.1$ Hz, 0.7H, CH_2Allyl), 4.01 (pseudo t, $J_{\text{HH}} = J_{\text{PH}} = 11.8$ Hz, 0.7H, CH_2Allyl), 3.68 (s, 3H, CH_3N), 3.65 (s, 2.5H, CH_3N), 3.46 (pseudo t, $J_{\text{HH}} = J_{\text{PH}} = 11.4$ Hz, 0.8H, CH_2Allyl) ppm.

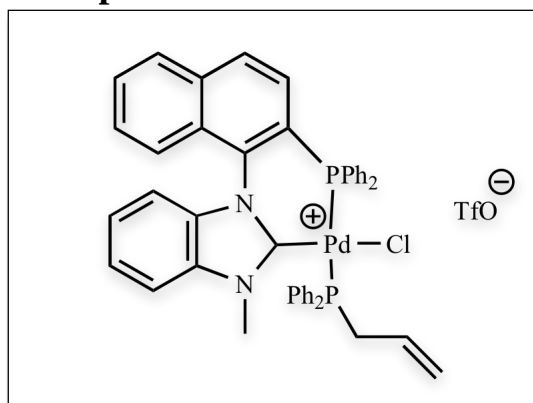
¹³C NMR (CD_3CN , 298 K): δ = 148.5 (d, $J_{\text{CP}} = 15.7$ Hz, C_{ar}), 148.1 (d, $J_{\text{CP}} = 18.0$ Hz, C_{ar}), 135.3 (s, C_{ar}), 135.2 (s, C_{ar}), 135.0 (d, $J_{\text{CP}} = 16.3$ Hz, CH_{ar}), 134.9 (d, $J_{\text{CP}} = 12.6$ Hz, CH_{ar}), 134.3-133.9 (m, C_{ar} , CH_{ar}), 133.5 (d, $J_{\text{CP}} = 13.5$ Hz, CH_{ar}), 133.3 (C_{ar}), 133.2 (C_{ar}), 132.9 (d, $J_{\text{CP}} = 2.3$ Hz, CH_{ar}), 132.5-132.2 (m, C_{ar} , CH_{ar}), 131.6 (d, $J_{\text{CP}} = 6.7$ Hz, C_{ar}), 131.2 (d, $J_{\text{CP}} = 6.5$ Hz, C_{ar}), 130.6 (d, $J_{\text{CP}} = 11.3$ Hz, CH_{ar}), 130.5 (d, $J_{\text{CP}} = 12.6$ Hz, CH_{ar}), 129.7 (d, $J_{\text{CP}} = 11.3$ Hz, CH_{ar}), 129.5-129.0 (m, C_{ar} , CH_{ar}), 128.8 (d, $J_{\text{CP}} = 12.6$ Hz, CH_{ar}), 128.6-128.5 (m, CH_{ar}), 127.7-127.4 (m, C_{ar} , CH_{ar}), 125.8 (d, $J_{\text{CP}} = 47.8$ Hz, C_{ar}), 125.5 (t, $J_{\text{CP}} = 6.3$ Hz, CH_{Allyl}), 125.1 (t, $J_{\text{CP}} = 6.3$ Hz, CH_{Allyl}), 124.4 (d, $J_{\text{CP}} = 43.0$ Hz, C_{ar}), 123.7-123.2 (m, C_{ar} , CH_{ar}), 122.0 (d, $J_{\text{CP}} = 47.8$ Hz, C_{ar}), 121.1 (q, $J_{\text{CF}} = 320.0$ Hz, CF_3SO_3^-), 115.1 (s, CH_{ar}), 115.0 (s, CH_{ar}), 113.4 (s, CH_{ar}), 113.3 (s, CH_{ar}), 84.9 (d, $J_{\text{CP}} = 25.0$ Hz, CH_2Allyl), 80.7 (d, $J_{\text{CP}} = 24.4$ Hz, CH_2Allyl), 79.0 (d, $J_{\text{CP}} = 30.0$ Hz, CH_2Allyl), 75.8 (d, $J_{\text{CP}} = 25.0$ Hz, CH_2Allyl), 36.7 (s, CH_3N), 36.4 (s, CH_3N) ppm.

^{31}P NMR (CD_3CN , 298 K): $\delta = +24.09$ (d, $J_{\text{PP}} = 41.5$ Hz, P^{B}), $+21.07$ (d, $J_{\text{PP}} = 40.8$ Hz, P^{A}), $+18.04$ (d, $J_{\text{PP}} = 41.5$ Hz, P^{B}), $+17.49$ (d, $J_{\text{PP}} = 40.8$ Hz, P^{A}) ppm.

MS (FAB): m/z 923 $[\text{M}^{2+} + \text{OTf}]^+$.

HRMS (ES^+): calcd for $\text{C}_{46}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{P}_2\text{PdF}_3\text{SO}_3$ 923.1065; Found, 923.1052.

Complex 18:



A mixture of tetraethylammonium chloride (0.058 g, 0.35 mmol) and (BIMIONAP) $\text{Pd}^+(\text{Allyl}) (\text{OTf})$ **17** (0.310 g, 0.29 mmol), was dissolved in CH_3CN (10 mL) and stirred at room temperature for 3 hours. After evaporation of the solvent, the solid residue was purified by flash chromatography

on silica gel ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{acetone}$) affording respectively the carbenic complex **15** (yield: 0.052 g, 29%) and the carbenic complex **17** (0.170 g, 60%) as yellow solids. Recrystallisation of complex **17** at -20°C from $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{pentane}$ mixture gave yellow crystals.

m. p. 169-172 $^\circ\text{C}$.

^1H NMR (CDCl_3 , 298 K): $\delta = 8.25$ -8.21 (m, 2H, H_{ar}), 7.85 (t, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 1H, H_{ar}), 7.74-7.41 (m, 12H, H_{ar}), 7.30-7.09 (m, 12H, H_{ar}), 7.03 (t, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 2H, H_{ar}), 6.66 (d, $J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, 1H, H_{ar}), 5.68-5.63 (m, 1H, CH_{allyl}), 4.97 (d, $J_{\text{HH}} = 17.4$ Hz, 1H, $\text{CH}_{2\text{allyl}}$), 4.65 (d, $J_{\text{HH}} = 10.2$ Hz, 1H, $\text{CH}_{2\text{allyl}}$), 3.54 (s, 3H, CH_3N), 3.52-3.38 (m, 2H, CH_2P) ppm.

^{13}C NMR (CDCl_3 , 298 K): $\delta = 171.2$ (dd, $J_{\text{CP}} = 7.5$ Hz, $J_{\text{CP}} = 10.6$ Hz, NCN), 137.8 (dd, $J_{\text{CP}} = 3.7$ Hz, and 6.3, C_{ar}), 136.1 (s, C_{ar}), 136.0 (s, C_{ar}), 135.5 (dd, $J_{\text{CP}} = 5.3$ Hz, $J_{\text{CP}} = 7.5$ Hz, CH_{ar}), 133.9 (dd, $J_{\text{CP}} = 4.5$ Hz, $J_{\text{CP}} = 7.4$ Hz, CH_{ar}), 133.5 (s, C_{ar}), 132.8 (s, CH_{ar}), 132.3 (brs, CH_{ar}), 132.0 (dd, $J_{\text{CP}} = 4.5$ Hz, $J_{\text{CP}} = 7.1$ Hz, CH_{ar}), 131.4 (s, CH_{ar}), 131.1 (dd, $J_{\text{CP}} = 2.7$ Hz, $J_{\text{CP}} = 4.8$ Hz, CH_{ar}), 130.3-129.6 (m, C_{ar}), 129.6 (s, CH_{ar}), 129.5 (s, CH_{ar}), 129.4-129.1 (m, CH_{ar}), 129.0 (s, CH_{allyl}), 128.9-128.8 (m, CH_{ar}), 128.6 (dd, $J_{\text{CP}} = 3.3$ Hz, $J_{\text{CP}} = 6.7$ Hz, CH_{ar}), 128.3 (d, $J_{\text{CP}} = 11.5$ Hz, CH_{ar}), 127.5 (dd, $J_{\text{CP}} = 1.6$ Hz, $J_{\text{CP}} = 3.5$ Hz, C_{ar}), 127.4 (dd, $J_{\text{CP}} = 31.3\text{Hz}$, $J_{\text{CP}} = 18.1$ Hz, C_{ar}), 126.5 (brs, CH_{ar}), 125.5 (s, CH_{ar}), 125.1 (s, CH_{ar}), 125.0 (d, $J_{\text{CP}} = 53.8$, C_{ar}), 124.9 (d, $J_{\text{CP}} = 15.8$ Hz, C_{ar}), 122.8 (dd, $J_{\text{CP}} = 31.3$ Hz, $J_{\text{CP}} = 14.7$ Hz, C_{ar}),

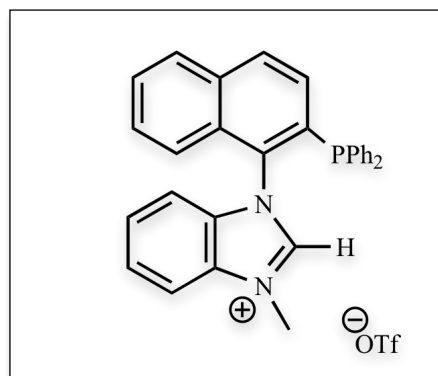
122.7 (s, CH_{ar}), 121.4-121.1 (m, CH_{allyl}), 121.0 (q, $J_{CF} = 321.0$ Hz, CF₃SO₃⁻), 112.1 (s, CH_{ar}), 112.0 (s, CH_{ar}), 35.5 (s, CH₃N), 33.0 (dd, $J_{CP} = 10.0$ Hz, $J_{CP} = 17.8$ Hz, CH₂P) ppm.

³¹P NMR (CDCl₃, 298): $\delta = +17.76$ (d, $J_{PP} = 457.9$), $+15.13$ (d, $J_{PP} = 457.9$) ppm.

MS (ES⁺): m/z 809 [M]⁺.

HRMS (ES⁺): calcd for C₄₅H₃₈ClN₂P₂Pd 809.1234; Found, 809.1270.

Iminium-phosphine 19:



A mixture of tetraethylammonium chloride (0.094 g, 0.56 mmol) and BIMIONAP **11** (0.250 g, 0.32 mmol), was dissolved in CH₃CN (6 mL) and stirred at 50°C for 3 hours. After evaporation of the solvent, the solid residue was purified by flash chromatography on silica gel (CH₂Cl₂/acetone) affording **18** as a white powder (yield: 0.126 g, 66%).

m. p. 92-94°C.

¹H NMR (CD₂Cl₂, 298 K): $\delta = 9.39$ (d, $J_{PH} = 1.8$ Hz, 1H, NCHN), 8.16 (d, $J_{HH} = 8.6$ Hz, 1H, H_{ar}), 8.09 (d, $J_{HH} = 8.2$ Hz, 1H, H_{ar}), 7.90 (d, $J_{HH} = 10.0$ Hz, 1H, H_{ar}), 7.73-7.68 (m, 2H, H_{ar}), 7.59-7.56 (m, 1H, H_{ar}), 7.49-7.42 (m, 4H, H_{ar}), 7.37 (d, $J_{PH} = 12.5$ Hz, 1H, H_{ar}), 7.34 (d, $J_{PH} = 3.2$ Hz, 1H, H_{ar}), 7.35-7.31 (m, 2H, H_{ar}), 7.28-7.25 (m, 3H, H_{ar}), 7.21-7.17 (m, 2H, H_{ar}), 6.89 (d, $J_{HH} = 8.5$ Hz, 1H, H_{ar}), 4.29 (s, 3H, CH₃N) ppm.

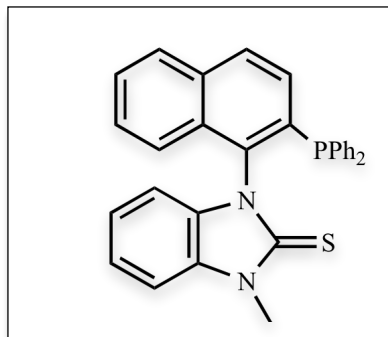
¹³C NMR (CD₂Cl₂, 298 K): $\delta = 143.6$ (s, NCHN), 136.8 (d, $J_{CP} = 21.1$ Hz, C_{ar}), 134.4 (s, C_{ar}), 134.3 (d, $J_{CP} = 18.9$ Hz, C_{ar}), 134.2 (d, $J_{CP} = 22.0$ Hz, CH_{ar}), 133.8 (d, $J_{CP} = 20.5$ Hz, CH_{ar}), 133.6 (s, C_{ar}), 132.5 (s, C_{ar}), 131.9 (d, $J_{CP} = 22.8$ Hz, C_{ar}), 131.8 (s, CH_{ar}), 131.5 (s, C_{ar}), 129.9 (s, CH_{ar}), 129.8 (s, CH_{ar}), 129.7 (d, $J_{CP} = 2.1$ Hz, C_{ar}), 129.2 (s, CH_{ar}), 129.1 (d, $J_{CP} = 7.3$ Hz, CH_{ar}), 129.0 (s, CH_{ar}), 128.8 (d, $J_{CP} = 8.0$ Hz, CH_{ar}), 128.6 (s, CH_{ar}), 128.3 (s, CH_{ar}), 127.8 (s, CH_{ar}), 127.6 (s, CH_{ar}), 121.4 (d, $J_{CP} = 1.4$ Hz, CH_{ar}), 120.8 (q, $J_{CF} = 313.3$ Hz, CF₃SO₃⁻), 113.8 (s, CH_{ar}), 113.1 (s, CH_{ar}), 34.1 (s, CH₃N) ppm.

³¹P NMR (CD₂Cl₂, 298 K): $\delta = -15.61$ ppm.

MS (ES⁺): m/z 443 [M]⁺.

HRMS (ES⁺): calcd for C₃₀H₂₄N₂P 443.1677; Found, 443.1686.

Compound 20:



Butyllithium (2.5 M, 0.033 mL, 0.082 mmol) was added dropwise to a solution of BIMIONAP **11** (0.064 g, 0.082 mmol) in THF (3 mL) at -78°C and stirred for 20 min. Then a suspension of elemental sulphur S₈ (0.105 g, 0.41 mmol) in THF (3 mL) was added at -60°C to the solution. The mixture was slowly warmed to room temperature and stirring for 3 hours. After evaporation of the solvent, the solid residue was purified by chromatography on silica gel (CH₂Cl₂) affording **19** as a white solid (yield: 0.029 g, 71%).

m. p. 268-270°C.

¹H NMR (CDCl₃, 298 K): δ = 8.14-8.06 (m, 3H, H_{ar}), 7.99-7.92 (m, 2H, H_{ar}), 7.63-7.39 (m, 7H, H_{ar}), 7.27-7.11 (m, 3H, H_{ar}), 6.99 (d, *J*_{HH} = 8.4 Hz, 1H, H_{ar}), 6.92-6.83 (m, 4H, H_{ar}), 3.43 (s, 3H, CH₃N) ppm.

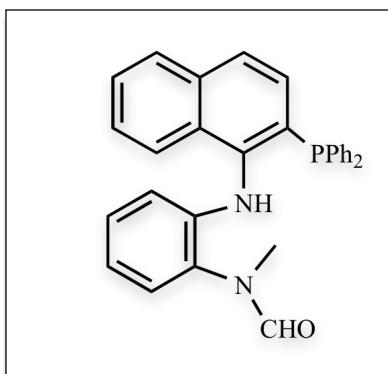
¹³C NMR (CDCl₃, 298 K): δ = 170.7 (s, CS), 135.6 (d, *J*_{CP} = 2.2 Hz, C_{ar}), 134.2 (d, *J*_{CP} = 81.0 Hz, C_{ar}), 133.9 (s, C_{ar}), 133.1 (d, *J*_{CP} = 2.0 Hz, C_{ar}), 133.0 (d, *J*_{CP} = 87.8 Hz, C_{ar}), 132.9 (d, *J*_{CP} = 10.9 Hz, CH_{ar}), 132.1 (d, *J*_{CP} = 11.7 Hz, CH_{ar}), 131.6 (d, *J*_{CP} = 3.0 Hz, CH_{ar}), 130.4 (d, *J*_{CP} = 12.4 Hz, CH_{ar}), 130.2 (d, *J*_{CP} = 3.0 Hz, CH_{ar}), 130.1 (s, CH_{ar}), 129.9 (d, *J*_{CP} = 11.5 Hz, CH_{ar}), 129.5 (d, *J*_{CP} = 82.9 Hz, C_{ar}), 128.7 (s, CH_{ar}), 128.5 (s, CH_{ar}), 128.3 (s, CH_{ar}), 128.2 (s, CH_{ar}), 128.1 (s, CH_{ar}), 126.3 (d, *J*_{CP} = 13.1 Hz, CH_{ar}), 123.6 (s, CH_{ar}), 123.4 (s, CH_{ar}), 111.0 (s, CH_{ar}), 108.5 (s, CH_{ar}), 30.6 (s, CH₃N) ppm.

³¹P NMR (CDCl₃, 298 K): δ = +43.53 ppm.

MS (ES⁺): *m/z* 507 [MH]⁺.

HRMS (ES⁺): calcd for C₃₀H₂₄N₂PS₂ 507.1119; Found, 507.1139 [MH⁺].

Compound 21:



Butyllithium (2.5 M, 0.04 mL, 0.1 mmol) was added dropwise to a solution of BIMIONAP **11** (0.081 g, 0.10 mmol) in THF (5 mL) at -78°C . Then the mixture was slowly warmed to room temperature and stirring for 3 hours. After evaporation of the solvent, the solid residue was purified by chromatography on silica gel (CH_2Cl_2) affording **20** as a white solid (yield: 0.04 g, 87%).

m. p. 228-230 $^{\circ}\text{C}$.

^1H NMR (CDCl_3 , 298 K): δ = 8.28 (s, 1H, CHO), 7.89 (d, J_{HH} = 8.1 Hz, 1H, H_{ar}), 7.79 (d, J_{HH} = 8.1 Hz, 1H, H_{ar}), 7.71 (d, J_{HH} = 8.4 Hz, 1H, H_{ar}), 7.56-7.51 (m, 1H, H_{ar}), 7.47-7.41 (m, 2H, H_{ar}), 7.40-7.28 (m, 9H, H_{ar}), 7.05 (d, J_{PH} = 2.4 Hz, 1H, H_{ar}), 7.02 (m, 1H, H_{ar}), 6.96-6.91 (m, 1H, H_{ar}), 6.77-6.72 (m, 1H, H_{ar}), 6.14 (d, J_{HH} = 8.1 Hz, 1H, H_{ar}), 5.87 (d, J_{PH} = 1.8 Hz, 1H, NH), 3.13 (s, 3H, CH_3N) ppm.

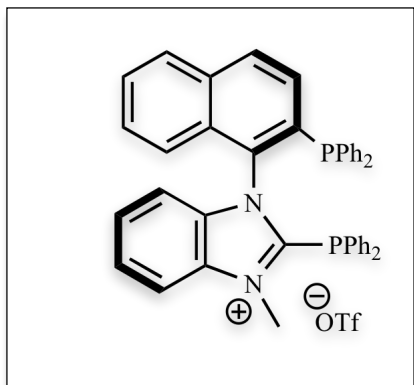
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 298 K): δ = 163.7 (s, CHO), 143.0 (s, C_{ar}), 139.8 (d, J_{CP} = 21.6 Hz, C_{ar}), 135.7 (d, J_{CP} = 10.2 Hz, C_{ar}), 134.8 (s, C_{ar}), 134.2-133.4 (brs, CH_{ar}), 132.4 (d, J_{CP} = 10.1 Hz, C_{ar}), 130.5 (d, J_{CP} = 2.6 Hz, C_{ar}), 129.5 (s, CH_{ar}), 129.3 (s, CH_{ar}), 129.2-128.5 (m, CH_{ar}), 128.3 (s, CH_{ar}), 128.2 (s, CH_{ar}), 127.4 (s, C_{ar}), 126.9 (s, CH_{ar}), 126.8 (s, CH_{ar}), 126.7 (s, CH_{ar}), 123.9 (d, J_{CP} = 2.7 Hz, CH_{ar}), 118.8 (s, CH_{ar}), 32.2 (s, CH_3N) ppm.

^{31}P NMR (CDCl_3 , 25 $^{\circ}\text{C}$): δ = - 16.31 ppm.

MS (ES^+): m/z 461 $[\text{MH}]^+$.

HRMS (ES^+): calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{OP}$ 461.1783; Found, 461.1793.

(R)-BIMIONAP (11 a):

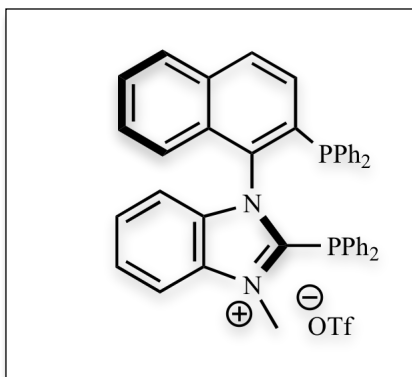


To a solution of (*R*)-BIMINAP (**10 a**) (0.113 g, 0.18 mmol) in CH₂Cl₂ (10 mL) cooled to -78 °C was added methyl trifluoromethanesulfonate (0.017 mL, 0.16 mmol). The solution was then warmed to room temperature and stirred for 2 h. After concentration under vacuum, the residue was washed with Et₂O (2 x 10 mL) affording (*R*)-BIMIONAP (**11 a**) (yield: 0.123 g, 86 %) as a white solid.

m.p. 221-224°C.

Optical rotation: $[\alpha]_D^{23} = +25.2^\circ$, $c = 0.5$ in CH₂Cl₂.

(S)-BIMIONAP (11 b):



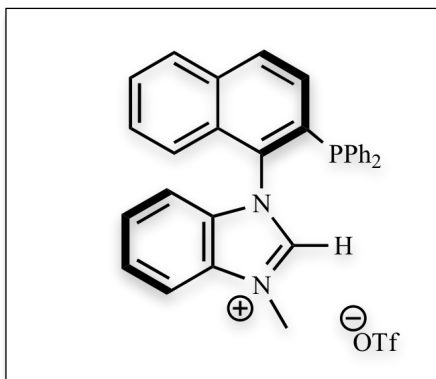
To a solution of (*S*)-BIMINAP (**10 b**) (0.118 g, 0.19 mmol) in CH₂Cl₂ (10 mL) cooled to -78 °C was added methyl trifluoromethanesulfonate (0.019 mL, 0.17 mmol). The solution was then warmed to room temperature and stirred for 2 h. After concentration under vacuum, the residue was washed with Et₂O (2 x 10 mL) giving (*S*)-BIMIONAP (**11 b**) (yield: 0.123 g,

82 %) as a white solid.

m.p. 222-225°C.

Optical rotation: $[\alpha]_D^{23} = -25.2^\circ$, $c = 0.5$ in CH₂Cl₂.

(R)-H-MIOP 19 a:



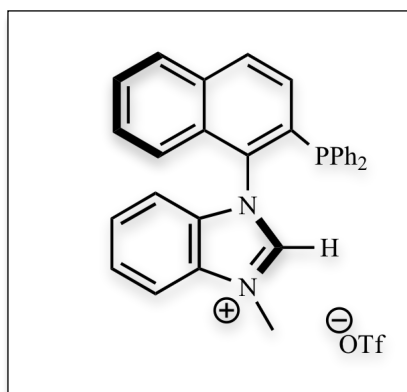
A mixture of tetraethylammonium chloride (0.106 g, 0.64 mmol) and (*R*)-BIMIONAP (**11 a**) (0.250 g, 0.32 mmol), was dissolved in CH₃CN (6 mL) and stirred at 50°C for 3 hours. After evaporation of the solvent, the solid residue was purified by flash

chromatography on silica gel (CH₂Cl₂-acetone) affording **18 a** as a white solid (yield: 0.126 g, 66%).

m.p. 92-94°C.

Optical rotation: $[\alpha]_D^{23} = +42.5^\circ$, $c = 0.5$ in CHCl₃.

(S)-H-MIOP 19 b:

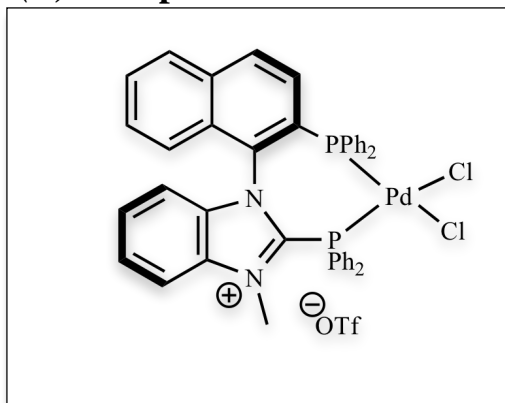


A mixture of tetraethylammonium chloride (0.073 g, 0.44 mmol) and (*S*)-BIMIONAP (**11b**) (0.147 g, 0.22 mmol), was dissolved in CH₃CN (4 mL) and stirred at 50°C for 3 hours. After evaporation of the solvent, the solid residue was purified by flash chromatography on silica gel (CH₂Cl₂-acetone) affording **18b** a white solid (yield: 0.070 g, 62%).

m.p. 90-91°C.

Optical rotation: $[\alpha]_D^{23} = -43.5^\circ$, $c = 0.5$ in CHCl₃.

(R)-Complex 13 a:

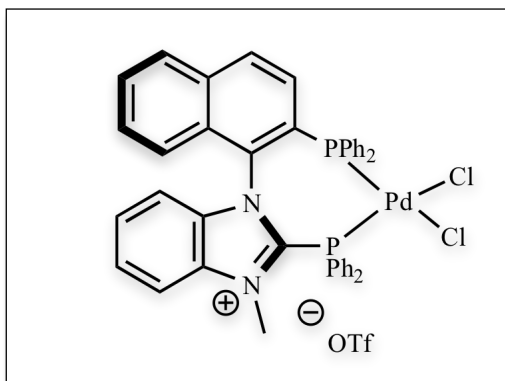


A mixture of PdCl₂(CH₃CN)₂ (0.037 g, 0.14 mmol) and (*R*)-BIMIONAP (**11a**) (0.106 g, 0.14 mmol) was dissolved in THF (10 mL) at -20°C and stirred for 2 h. After concentration under vacuum, the residue was washed with Et₂O (3 x 10 mL) affording (*R*)-**12a** as an orange solid (yield: 0.126 g, 97 %).

m.p. 231-233°C.

Optical rotation: $[\alpha]_D^{23} = +70.0^\circ$, $c = 0.2$ in CH₂Cl₂.

(S)-Complex 13 b:

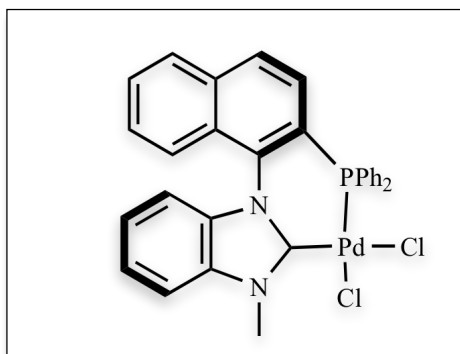


A mixture of $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ (0.039 g, 0.15 mmol) and (*S*)-BIMIONAP (**11b**) (0.118 g, 0.15 mmol) was dissolved in THF (10 mL) at -20°C and stirred for 2 h. After concentration under vacuum, the residue was washed with Et_2O (3 x 10 mL) affording (*S*)-**12b** as an orange solid (yield: 0.131 g, 90 %).

m.p. 232-234°C.

Optical rotation: $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = -70.0^\circ$, $c = 0.2$ in CH_2Cl_2 .

(R)-complex (16a):



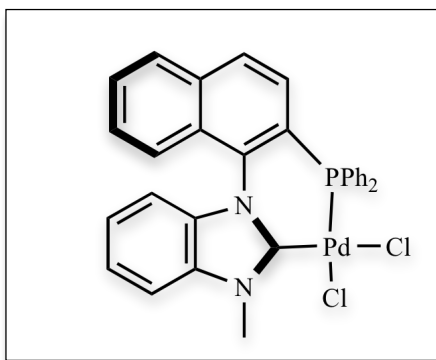
A mixture of tetraethylammonium chloride (0.04 g, 0.13 mmol) and **13a** (0.103 g, 0.11 mmol), was dissolved in CH_3CN (5 mL) and stirred at 50°C for 3 h. After evaporation of the solvent, the solid residue was purified by flash chromatography on silica gel (CH_2Cl_2 -acetone) affording **15a** as a yellow solid (yield: 0.045 g, 67 %). Recrystallisation of **15a**

at room temperature from $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}/\text{Et}_2\text{O}$ gave yellow crystals.

Dec.p. 250°C .

Optical rotation: $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = +42.8^\circ$, $c = 0.2$ in CHCl_3 .

(S)-complex (16b):



A mixture of tetraethylammonium chloride (0.016 g, 0.098 mmol) and **13b** (0.078 g, 0.082 mmol), was dissolved in CH₃CN (3 mL) and stirred at 50°C for 3 h. After evaporation of the solvent, the solid residue was purified by flash chromatography on silica gel (CH₂Cl₂-acetone) affording **15b** as a yellow solid (yield: 0.045 g, 67%).

Dec.p. 250°C.

Optical rotation: $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = -42.1^\circ$, $c = 0.2$ in CHCl₃.

(R)-complex (16a), (method 2):

A mixture of PdCl₂(CH₃CN)₂ (0.054 g, 0.21 mmol), **19a** (0.126 g, 0.21 mmol) and NEt₃ (0.035 mL, 0.25 mmol), was dissolved in CH₂Cl₂ (5 mL) and stirred at room temperature for 2 h. After evaporation of the solvent, the solid residue was purified by flash chromatography on silica gel (CH₂Cl₂-acetone, 80/20) affording **15a** as a yellow solid (yield: 0.110 g, 85%).

Dec.p. 250°C.

Optical rotation: $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = +42.1^\circ$, $c = 0.2$ in CHCl₃.

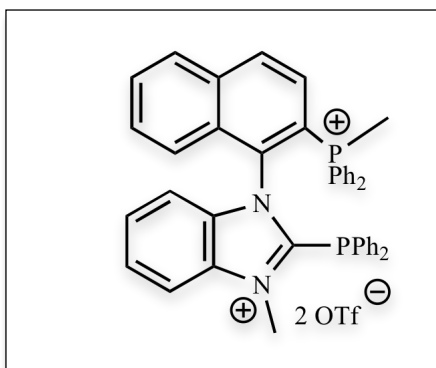
(S)-complex (16b), (method 2):

A mixture of PdCl₂(CH₃CN)₂ (0.026 g, 0.1 mmol), **19b** (0.06 g, 0.1 mmol) and NEt₃ (0.017 mL, 0.12 mmol), was dissolved in CH₂Cl₂ (3 mL) and stirred at room temperature for 2 h. After evaporation of the solvent, the solid residue was purified by flash chromatography on silica gel (CH₂Cl₂-acetone, 80/20) affording **15b** as a yellow solid (yield: 0.05 g, 79%).

Dec.p. 250°C.

Optical rotation: $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = -41.5^\circ$, $c = 0.2$ in CHCl₃.

Compound 22:



Methyl trifluoromethanesulfonate (0.65 mL, 5.95 mmol) was added at -78°C to a CH_2Cl_2 solution (40 mL) of **10** (0.52 g, 0.85 mmol). Then the suspension was warmed to room temperature and stirred for 20 hours. After evaporation of the solvent, the solid residue was washed with Et_2O (60 mL). Recrystallization at -20°C from $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Et}_2\text{O}$ gave

19 as a white crystals (0.558 g, 70 %).

m.p. 217-219 $^{\circ}\text{C}$

^1H NMR (CD_3CN , 298 K): δ = 8.44 (dd, $J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, $J_{\text{PHa}} = 1.4$ Hz, 1H, H_{ar}), 8.07 (d, $J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, 1H, H_{ar}), 8.00 (dd, $J_{\text{HH}} = 13.4$ Hz, $J_{\text{PHa}} = 8.8$ Hz, 1H, H_{ar}), 7.77-7.47 (m, 19H, H_{ar}), 7.32-7.29 (m, 1H, H_{ar}), 7.23 (d, $J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, 1H, H_{ar}), 7.18-7.14 (m, 3H, CH_{ar}), 6.98-6.95 (m, 2H, CH_{ar}), 6.70 (dd, $J_{\text{HH}} = 8.7$, $J_{\text{PHb}} = 0.7$ Hz, 1H, H_{ar}), 3.39 (s, 3H, CH_3N), 3.02 (d, $J_{\text{PHa}} = 13.4$ Hz, 3H, CH_3P) ppm.

^{13}C NMR (CD_3CN , 298 K): δ = 154.3 (d, $J_{\text{CPb}} = 63.2$ Hz, C), 136.7 (d, $J_{\text{CPb}} = 2.3$ Hz, C), 135.6 (d, $J_{\text{CPa}} = 3.1$ Hz, CH), 135.5 (d, $J_{\text{CPb}} = 25.2$ Hz, CH), 135.4 (d, $J_{\text{CPa}} = 2.9$ Hz, CH), 134.7 (d, $J_{\text{CPb}} = 22.3$ Hz, CH), 134.5 (s, C), 133.9 (d, $J_{\text{CPa}} = 3.5$ Hz, CH), 133.8 (d, $J_{\text{CPb}} = 2.8$ Hz, C), 133.3 (dd, $J_{\text{CPa}} = 3.4$ Hz, $J_{\text{CPb}} = 11.1$ Hz, CH), 133.1 (d, $J_{\text{CPa}} = 10.9$ Hz, CH), 132.4 (s, CH), 131.8 (d, $J_{\text{CPb}} = 1.5$ Hz, CH), 131.3 (s, CH), 130.4 (d, $J_{\text{CPb}} = 8.6$ Hz, CH), 130.3 (s, CH), 129.9 (d, $J_{\text{CPa}} = 13.2$ Hz, CH), 129.7 (d, $J_{\text{CPa}} = 13.2$ Hz, CH), 129.3 (s, CH), 129.2 (d, $J_{\text{CPb}} = 2.5$ Hz, CH), 128.8 (s, CH), 128.4 (s, CH), 128.3 (d, $J_{\text{CPa}} = 8.9$ Hz, CH), 125.9 (d, $J_{\text{CPb}} = 5.1$ Hz, C), 124.5 (d, $J_{\text{CPb}} = 2.6$ Hz, C), 122.9 (s, CH), 121.1 (q, $J_{\text{CF}} = 321.1$ Hz, CF_3SO_3^-), 118.6 (d, $J_{\text{CPa}} = 89.5$ Hz, C), 117.3 (s, C), 117.0 (d, $J_{\text{CPa}} = 85.4$ Hz, C), 113.9 (s, CH), 113.0 (s, CH), 34.6 (s, CH_3N), 10.7 (dd, $J_{\text{CP}} = 4.8$ Hz, $J_{\text{CP}} = 58.3$ Hz, CH_3P) ppm.

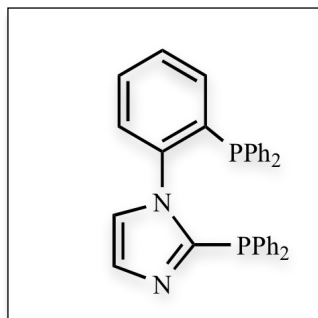
^{31}P NMR (CD_3CN , 298 K): δ = 20.79 (d, $J_{\text{PP}} = 1.2$ Hz, P_{a}), -12.11 (s, P_{b}) ppm.

MS (ES^+): m/z 791 [M^+].

HRMS (ES^+): calcd for $\text{C}_{44}\text{H}_{36}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{S}$ 791.1874; found, 791.19828.

Elemental analysis: Calcd for $\text{C}_{45}\text{H}_{36}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2\text{S}_2$, 0.5 CH_2Cl_2 (983,3103): calcd. C 55.52, H 3.76, N 2.84; found C 55.82, H 3.70, N 2.84.

Compound 23:



To a solution of 1-phenylimidazole (1.0 g, 6.94 mmol) in Et₂O (110 mL) cooled to -78°C was added BuLi (2.5 M in hexane, 5.82 mL, 14.56 mmol). The suspension was warmed to room temperature and stirred for 4 hours. After addition of chlorodiphenylphosphane (2.69 mL, 14.56 mmol) at -78°C, the solution was slowly warmed to room temperature and stirred for 2 hours. The organic layer was washed with a saturated aqueous solution of NH₄Cl (3 x 20 mL). The organic layer was then extracted with additional Et₂O (60 mL), dried over MgSO₄ and concentrated under vacuum. Purification by chromatography on silica gel (pentane/ethyl acetate; 8/2) gave **23** as a white solid (yield: 1.5 g, 40%) and **24** (yield: 0.135 g, 10%). Recrystallization at -20°C from CH₂Cl₂/Et₂O gave white crystals.

m.p. 172-174°C

¹H NMR (CDCl₃, 298 K): δ = 7.60-7.52 (m, 4H, H_{ar}), 7.44-7.23 (m, 20H, H_{ar}), 7.15-7.12 (m, 1H, CH_{ar}), 6.93-6.91 (m, 1H, H_{imidazol}) ppm.

¹³C NMR (CDCl₃, 298 K): δ 147.5 (d, J_{CPb} = 3.9 Hz, C), 142.1 (d, J_{CPb} = 24.8 Hz, C), 137.2 (d, J_{CPa} = 17.2 Hz, C), 136.4-136.1 (m, C), 134.8 (s, CH), 134.2 (dd, J_{CPa} = 20.9 Hz, J_{CPb} = 21.0 Hz, CH), 133.6 (dd, J_{CPa} = 19.6 Hz, J_{CPb} = 19.1 Hz, CH), 131.0 (s, CH), 129.6 (s, CH), 129.5 (s, CH), 129.2 (s, CH), 129.0 (s, CH), 128.8-128.5 (m, CH), 128.2 (d, J_{CPb} = 6.4 Hz, CH), 124.9 (s, CH_{imidazol}) ppm.

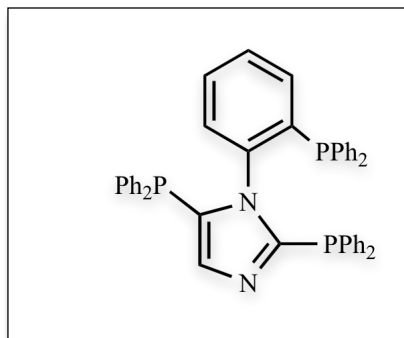
³¹P NMR (CDCl₃, 298 K): δ = -18.02 (d, J_{PP} = 24.3 Hz, P_{a(phenyl)}), -30.31 (d, J_{PP} = 24.3 Hz, P_{b(imidazol)}) ppm.

MS (ES⁺): m/z : 513 [MH⁺].

HRMS (ES⁺): calcd for C₃₃H₂₇N₂P₂ 513.1650; found, 513.1666.

Elemental analysis: Calcd for C₃₃H₂₆N₂P₂, 0.4 H₂O (519.72): calcd. C 76.19, H 5.15, N 5.38; found C 76.23, H 5.13, N 5.40.

Compound 24:



m.p. 216-218°C

^1H NMR (CDCl_3 , 298 K): δ = 7.41-7.34 (m, 19H, H_{ar}), 7.32-7.30 (m, 2H, H_{ar}), 7.29-7.19 (m, 9H, CH_{ar}), 7.11-7.08 (m, 1H, CH_{ar}), 7.07 (s, 1H, H_{ar}), 7.03-7.00 (m, 2H, H_{ar}), 6.48 (dd, $J_{\text{PHa}} = 4.3$ Hz, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 1H, $\text{H}_{\text{imidazol}}$) ppm.

^{13}C NMR (CDCl_3 , 298K): δ = 151.7 (dd, $J_{\text{CPb}} = 2.4$ Hz, $J_{\text{CPc}} = 6.4$ Hz, C), 141.6 (d, $J_{\text{CPa}} = 25.9$ Hz, C), 139.4 (d, $J_{\text{CPc}} = 2.6$ Hz, CH), 137.3 (d, $J_{\text{CPa}} = 15.2$ Hz, C), 136.3 (d, $J_{\text{CPa}} = 12.9$ Hz, C), 136.0-135.8 (m, C, CH), 135.3 (d, $J_{\text{CPb}} = 4.3$ Hz, C), 134.1-133.8 (s, C), 133.7 (s, CH), 133.6 (s, C), 133.5 (s, C), 133.3 (dd, $J_{\text{CPa}} = 1.0$ Hz, $J_{\text{CPb}} = 19.2$ Hz, CH), 132.8 (d, $J_{\text{CPc}} = 18.4$ Hz, CH), 129.6 (s, CH), 129.4 (s, CH), 129.3 (d, $J_{\text{CP}} = 2.5$ Hz, $\text{CH}_{\text{imidazol}}$), 129.0 (s, CH), 128.8 (s, CH), 128.7 (s, CH), 128.5-128.4 (m, CH), 128.1 (d, $J_{\text{CPc}} = 6.5$ Hz, CH), 128.0 (d, $J_{\text{CPb}} = 6.9$ Hz, CH) ppm.

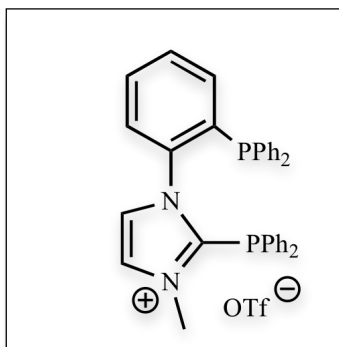
^{31}P NMR (CDCl_3 , 298 K): δ = -19.35 (dd, $J_{\text{PP}} = 25.9$ Hz, $J_{\text{PP}} = 30.9$ Hz, $\text{P}_{\text{a(phenyl)}}$), -28.09 (dd, $J_{\text{PP}} = 10.8$ Hz, $J_{\text{PP}} = 30.9$ Hz, $\text{P}_{\text{b(imidazol C-5)}}$), -35.17 (dd, $J_{\text{PP}} = 10.8$ Hz, $J_{\text{PP}} = 25.9$ Hz, $\text{P}_{\text{c(imidazol)}}$) ppm.

MS (ES^+): m/z : 697 [MH^+].

HRMS (ES^+): calcd for $\text{C}_{45}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{P}_3$ 697.2091; found, 697.2160.

Compound 25:

Compound 25:



To a solution of **23** (1 g, 1.95 mmol) in CH_2Cl_2 (40 mL) cooled to -78°C , was added methyl trifluoromethanesulfonate (0.213 mL, 1.95 mmol). The solution was then warmed to room temperature and stirred for 12 hours. After concentration under vacuum, the residue was washed with Et_2O (40 mL) affording a white solid (yield: 0.59 g, 96%). Recrystallization

at -20°C from $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Et}_2\text{O}$ gave white crystals.

m.p. 194-196°C

^1H NMR (CD_3CN , 298 K): δ = 7.59-7.50 (m, 7H, H_{ar}), 7.48-7.43 (m, 5H, H_{ar}), 7.41-7.38 (m, 7H, CH_{ar}), 7.33-7.28 (m, 4H, CH_{ar}), 7.19-7.17 (m, 3H, CH_{ar}), 3.40 (s, 3H, CH_3) ppm.

^{13}C NMR (CD_3CN , 298 K): δ 145.4 (d, J_{CPb} = 53.7 Hz, C), 139.35 (dd, J_{CPa} = 27.0 Hz, J_{CPb} = 2.4 Hz, C), 135.9 (dd, J_{CPa} = 18.6 Hz, J_{CPb} = 1.3 Hz, C), 135.1 (d, J_{CP} = 1.5 Hz, CH), 134.4 (d, J_{CPa} = 8.6 Hz, C), 134.0 (d, J_{CPa} = 8.5 Hz, C), 133.9 (d, J_{CPa} = 21.2 Hz, CH), 133.6 (d, J_{CP} = 19.9 Hz, CH), 133.4 (d, J_{CP} = 38.3 Hz, CH), 132.6 (dd, J_{CPa} = 19.3 Hz, J_{CPb} = 23.1 Hz, CH), 131.8 (s, CH), 130.7 (s, CH), 130.6 (s, CH), 129.9 (s, CH), 129.7 (d, J_{CP} = 7.0 Hz, CH), 129.6 (s, CH), 129.1 (d, J_{CPa} = 7.0 Hz, CH), 128.9 (d, J_{CPa} = 6.9 Hz, CH), 128.7 (d, J_{CP} = 2.8 Hz, CH), 128.3 (d, J_{CPb} = 8.1 Hz, C), 127.8 (dd, J_{CPa} = 1.8 Hz, J_{CPb} = 9.7 Hz, C), 127.4 (d, J_{CPa} = 2.1 Hz, CH) 121.2 (q, J_{CF} = 322.5, CF_3SO_3^-), 37.9 (s, CH_3). ppm.

^{31}P NMR (CD_3CN , 298 K): δ = -19.65 (d, J_{PP} = 27.9 Hz, P_{a} (phenyl)), -22.57 (d, J_{PP} = 27.9 Hz, P_{b} (imidazol)) ppm.

MS (ES^+): m/z : 527 [M^+].

HRMS (ES^+): calcd for $\text{C}_{34}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{P}_2$ 527.1806; found, 527.1802.

Elemental analysis: Calcd for $\text{C}_{35}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{S}$, (676.62): calcd. C 62.13, H 4.32, N 4.74; found C 61.69, H 4.26, N 4.12.

Catalytic allylic substitution of 3-acetoxy-1,3-diphenylpropene by dimethyl malonate.

a) Biminap **10** (0.0098 g, 0.016 mmol), 3-acetoxy-1,3-diphenylpropene (0.20 g, 0.8 mmol) and $[\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}]_2$ (0.003g, 0.008 mmol) were dissolved in THF (2 mL). After stirring for 20 minutes, the mixture was added at room temperature to a suspension of sodium hydride (0.064 g, 1.6 mmol) and dimethyl malonate (0.184 mL, 1.6 mmol) in THF (3 mL). Then the reaction was monitored by TLC following the disappearance of 3-acetoxy-1,3-diphenylpropene. After completion, the reaction was quenched with a saturated aqueous solution of NH_4Cl (20 mL), and then extracted with CH_2Cl_2 (2×20 mL). The combined organic layers were dried over MgSO_4 , filtered and evaporated affording the crude product which was purified by chromatography on silica gel (EtOAc/pentane: 15/85).

b) Biminap **10** (0.0098 g, 0.016 mmol), 3-acetoxy-1,3-diphenylpropene (0.20 g, 0.8 mmol) and bis-(acetonitrile)- η^3 -allylpalladium triflate (0.006g, 0.016 mmol) were dissolved in CH_2Cl_2 (3 mL). After stirring for 20 minutes, the mixture was added at room temperature to a suspension of sodium hydride (0.064 g, 1.6 mmol) and dimethyl malonate (0.184 mL, 1.6 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL). Then the reaction was monitored by TLC following the disappearance of 3-acetoxy-1,3-diphenylpropene. After completion, the reaction was quenched with a saturated aqueous solution of NH_4Cl (20 mL), and then extracted with CH_2Cl_2 (2×20 mL). The combined organic layers were dried over MgSO_4 , filtered and evaporated giving the crude product which was purified by chromatography on silica gel (EtOAc/pentane: 15/85). In both cases, the enantiomeric excess was determined by ^1H NMR using the chiral shift reagent $\text{Eu}(\text{hfc})_3$.

General procedure for Suzuki-Miyaura C-C Coupling.

A mixture of boronic acid (0.18 g, 1.5 mmol), *p*-bromoanisole (0.12 mL, 1.0 mmol), Cs_2CO_3 (0.66 g, 2.0 mmol) and BIMINAP **10** or BIMIONAP **11** (0.5 mol-%) in dry THF (3 mL) was stirred at 60°C for 12 hours. The reaction mixture was quenched with H_2O (3 mL) and extracted with Et_2O (3×5 mL). The organic layer was then dried over MgSO_4 and concentrated in vacuum. Purification by chromatography on silica gel (pentane/ CH_2Cl_2 ; 5/1), gave a white solid (for **6**: 0.34 g, 73%; for **7**: 0.07 g, 37%).

General procedure for Sonogashira Coupling.

A mixture of BIMINAP **10** or BIMIONAP **11** (0.5 mol-%) and CuI (7 mg, 0.036 mmol, 1 mol-%) were dissolved in dry THF (15 mL). Then, benzoylchloride (0.42 mL, 3.64 mmol), phenylacetylene (0.24 mL, 3.64 mmol), dodecane (0.82 mL, 3.64 mmol) and Et₃N (0.51 mL, 3.64 mmol) were successively added. The catalysis was performed at room temperature for the desired time. Timing was immediately commenced when Et₃N was added. Reaction samples (0.5 mL), obtained at specified time intervals, were purified after washing with a saturated aqueous solution of NH₄Cl (0.5 mL) and then filtration on silica gel. Conversion and yield were only determined by GC.

General procedure for the allyl-allyl Coupling.

A mixture of BIMINAP **10** (25 mg, 0.04 mmol, 10 mol-%), [Pd(allyl)Cl]₂ (7 mg, 0.02 mmol, 5 mol-%) CuI (5 mg, 12 mmol, 3 mol-%) and 3-acetoxy-1,3-diphenylpropene (0.1 g, 0.4 mmol) were dissolved in dry CH₃CN (4 mL). Then, the phenylacetylene (0.133 mL, 1.2 mmol) and Et₃N (0.182 mL, 1.2 mmol) were successively added. The catalysis was performed at 60°C and stirred for 3 hours. After concentration under vacuum, purification by chromatography on silica gel (EtOAc/pentane: 20/80) gave a yellow oil (yield: 0.046 g, 60%).⁴⁹

¹H NMR (CDCl₃, 298 K): 7.14-7.39 (m, 20H, CH_{Ar}), 6.23-6.67 (m, 4H, CH), δ = 3.94-3.97 (m, 2H, CH).

¹³C NMR (CDCl₃, 298 K): δ = 142.6 (C_{Ar}), 142.4 (C_{Ar}), 137.5 (C_{Ar}), 137.4 (C_{Ar}), 132.2 (CH_{allyl}), 131.9 (CH_{allyl}), 131.4 (CH_{allyl}), 131.1 (CH_{allyl}), 128.6 (CH_{Ar}), 128.5 (CH_{Ar}), 128.4 (CH_{Ar}), 128.3 (CH_{Ar}), 128.2 (CH_{Ar}), 127.1 (CH_{Ar}), 127.0 (CH_{Ar}), 126.5 (CH_{Ar}), 126.3 (CH_{Ar}), 126.2 (CH_{Ar}), 126.1 (CH_{Ar}), 55.2 (CH), 55.3 (CH).

MS (DCI/NH₃): m/z = 404 [M+NH₄⁺].

General procedure for the preparation of pyrazoline derivatives.

⁴⁹ W. von. E. Doering, L. Birladeanu, K. Sarma, G. Blaschke, U. Scheimantel, R. Boese, J. Benet-Buchloz, F. – G. Klärner, J. –S. Gehrke, B. U. Zimny, R. Sustmann, H. -G. Korth, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 193.

In an around flask (5 mL) was added successively allylic hydrazone (1 equiv.), benzoquinone (2 equiv.), BIMINAP (10-% mol.), Pd(OAc)₂ (10-% mol.), a teflon stir bar and dried THF (0.66 mL). The reaction mixture was then stirred at 45°C for 36 hours. The solution was allowed to cool to room temperature and then the residue was separated by funnel. The organic layer was collected and evaporated under vacuum. The crude reaction mixture was directly purified by flash column chromatography on silica (EtOAc/pentane).

25b. 75%. Brown solid:

m.p. 124-125°C.

¹H NMR (CDCl₃, 298 K): 7.94 (d, ³J = 6.8 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.47-7.67 (m, 5H, CH_{Ar}), 7.37-7.41 (m, 3H, CH_{Ar}), 6.00-6.14 (m, 1H, CH), 5.27-5.41 (m, 2H, CH₂), 4.36 (q, ³J = 7.3 Hz, 1H, CH), 3.23 (dd, J = 9.8 Hz, J = 17.0 Hz, 1H, CH₂), 2.97 (dd, J = 10.8 Hz, J = 17.0 Hz, 1H, CH₂).

¹³C NMR (CDCl₃, 62.5 MHz): δ = 157.2 (CN), 136.3 (CH), 135.5 (C_{Ar}), 133.2 (CH_{Ar}), 130.6 (CH_{Ar}), 128.8 (CH_{Ar}), 128.7 (CH_{Ar}), 128.6 (CH_{Ar}), 128.3 (C_{Ar}), 126.8 (CH_{Ar}), 117.8 (CH₂), 64.6 (CH), 40.2 (CH₂).

MS (DCI-CH₄): m/z = 313 [M-NH₃⁺].

HRMS (ES⁺) calcd for C₁₇H₁₇N₂O₂S 313.1011; found, 313.1017.

25d. 55%. White solid:

m.p. 123-124°C.

¹H NMR (CDCl₃, 298 K): δ = 8.02 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.83-7.90 (m, 5H, CH_{Ar}), 7.52-7.56 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.29-7.34 (m, 3H, CH_{Ar}), 6.08-6.22 (m, 1H, CH), 5.32-5.47 (m, 2H, CH₂), 4.43 (q, ³J = 7.5 Hz, 1H, CH), 3.39 (dd, J = 10.8 Hz, J = 16.8 Hz, 1H, CH₂), 3.12 (dd, J = 10.0 Hz, J = 16.8 Hz, 1H, CH₂), 2.41 (s, 3H, CH₃).

¹³C NMR (CDCl₃, 298 K): δ = 157.1 (CN), 144.2 (C_{Ar}), 136.4 (CH), 134.2 (C_{Ar}), 132.7 (C_{Ar}), 132.4 (C_{Ar}), 129.5 (CH_{Ar}), 128.8 (CH_{Ar}), 128.4 (C_{Ar}), 128.4 (CH_{Ar}), 128.3 (CH_{Ar}), 127.8 (CH_{Ar}), 127.4 (CH_{Ar}), 127.3 (CH_{Ar}), 126.7 (CH_{Ar}), 123.5 (CH_{Ar}), 117.8 (CH₂), 64.8 (CH), 40.2 (CH₂), 21.6 (CH₃).

MS (DCI-CH₄): m/z = 377 [MH⁺].

HRMS (ES⁺) calcd for C₂₂H₂₁N₂O₂S 377.1324; found, 377.1324.

25f. 45%. Brown solid:

m.p. 132-134°C.

¹H NMR (CDCl₃, 298 K): δ = 7.83 (d, ³*J* = 8.1 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.57 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.30 (d, ³*J* = 8.1 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.20 (d, ³*J* = 7.8 Hz, 2H, CH_{Ar}), 6.04-6.16 (m, 1H, CH), 5.29-5.41 (m, 2H, CH₂), 4.31 (m, 1H, CH), 3.21 (dd, *J* = 10.8 Hz, *J* = 16.8 Hz, 1H, CH₂), 2.96 (dd, *J* = 9.9 Hz, *J* = 16.8 Hz, 1H, CH₂), 2.41 (s, 3H, CH₃), 2.39 (s, 3H, CH₃).

¹³C NMR (CDCl₃, 298 K): δ = 157.2 (CN), 144.2 (C_{Ar}), 141.0 (C_{Ar}), 136.6 (CH), 132.4 (C_{Ar}), 129.5 (CH_{Ar}), 129.4 (CH_{Ar}), 128.8 (C_{Ar}), 128.0 (C_{Ar}), 126.9 (CH_{Ar}), 117.7 (CH₂), 64.6 (CH), 40.3 (CH₂), 21.6 (CH₃), 21.5 (CH₃).

MS (DCI-CH₄): *m/z* = 340 [M-NH₃⁺].

HRMS (ES⁺) calcd for C₁₉H₂₁N₂O₂S 341.1324; found, 341.1316.

25h. 52%. Yellow solid:

m.p. 121-122°C.

¹H NMR (CDCl₃, 298 K): δ = 7.84 (d, ³*J* = 8.3 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.61 (d, ³*J* = 8.3 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.31 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.24 (d, ³*J* = 8.3 Hz, 2H, CH_{Ar}), 6.04-6.17 (m, 1H, CH), 5.29-5.43 (m, 2H, CH₂), 4.31 (q, ³*J* = 7.5 Hz, 1H, CH), 3.22 (dd, *J* = 10.8 Hz, *J* = 17.0 Hz, 1H, CH₂), 2.97 (dd, *J* = 10.0 Hz, *J* = 16.8 Hz, 1H, CH₂), 2.71 (q, ³*J* = 7.5 Hz, 2H, CH₂), 2.42 (s, 3H, CH₃), 1.26 (t, ³*J* = 7.5 Hz, 3H, CH₃).

¹³C NMR (CDCl₃, 298 K): δ = 157.1 (CN), 147.2 (C_{Ar}), 144.1 (C_{Ar}), 136.5 (CH), 132.3 (C_{Ar}), 129.4 (CH_{Ar}), 128.7 (CH_{Ar}), 128.2 (C_{Ar}), 128.1 (CH_{Ar}), 126.9 (CH_{Ar}), 117.6 (CH₂), 64.5 (CH), 40.2 (CH₂), 28.8 (CH₂), 21.5 (CH₃), 15.3 (CH₃).

MS (DCI-CH₄): *m/z* = 355 [M-CH₄⁺].

HRMS (ES⁺) calcd for C₂₀H₂₃N₂O₂S 355.1480; found, 355.1493.

2j. 42%. White solid:

m.p. 148-149°C.

¹H NMR (CDCl₃, 298 K): δ = 7.83 (d, ³*J* = 8.2 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.62 (d, ³*J* = 9.0 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.30 (d, ³*J* = 9.0 Hz, 2H, CH_{Ar}), 6.90 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 2H, CH_{Ar}), 6.03-6.17 (m, 1H, CH), 5.28-5.42 (m, 2H, CH₂), 4.31 (q, ³*J* = 7.5 Hz, 1H, CH), 3.85 (s, 3H, OCH₃), 3.20 (dd, *J* = 10.8 Hz, *J* = 17.0 Hz, 1H, CH₂), 2.95 (dd, *J* = 9.8 Hz, *J* = 16.8 Hz, 1H, CH₂), 2.42 (s, 3H, CH₃).

¹³C NMR (CDCl₃, 62.5 MHz): δ = 161.5 (CN), 156.9 (C_{Ar}), 144.1 (C_{Ar}), 136.5 (CH), 132.3 (C_{Ar}), 129.4 (CH_{Ar}), 128.7 (CH_{Ar}), 128.5 (C_{Ar}), 128.4 (CH_{Ar}), 117.6 (CH₂), 114.0 (CH_{Ar}), 64.4 (CH), 55.4 (OCH₃), 40.3 (CH₂), 21.6 (CH₃).

MS (DCI-NH₃): *m/z* = 356 [M-NH₃⁺].

HRMS (ES⁺) calcd for C₁₉H₂₁N₂O₃S 357.1273; found, 357.1267.

25l. 50%. White solid:

m.p. 126-127°C.

¹H NMR (CDCl₃, 298 K): δ = 7.84 (d, ³*J* = 8.0 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.79 (d, ³*J* = 8.3 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.66 (d, ³*J* = 8.3 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.33 (d, ³*J* = 8.0 Hz, 2H, CH_{Ar}), 6.04-6.18 (m, 1H, CH), 5.32-5.45 (m, 2H, CH₂), 4.42 (q, ³*J* = 7.5 Hz, 1H, CH), 3.28 (dd, *J* = 10.8 Hz, *J* = 17.0 Hz, 1H, CH₂), 3.00 (dd, *J* = 10.0 Hz, *J* = 17.0 Hz, 1H, CH₂), 2.43 (s, 3H, CH₃).

¹³C NMR (CDCl₃, 298 K): δ = 155.5 (CN), 144.5 (C_{Ar}), 136.1 (CH), 134.1 (C_{Ar}), 132.5 (C_{Ar}), 131.5 (q, ³*J*_{CF} = 30.0 Hz, CCF₃), 129.6 (CH_{Ar}), 128.7 (CH_{Ar}), 128.0 (q, ³*J*_{CF} = 267.3 Hz, CF₃), 127.0 (CH_{Ar}), 125.6 (q, ³*J*_{CF} = 6.7 Hz, CH_{Ar}), 118.1 (CH₂), 64.9 (CH), 40.0 (CH₂), 21.6 (CH₃).

MS (DCI-CH₄): *m/z* = 395 [M-NH₃⁺].

HRMS (ES⁺) calcd for C₁₉H₁₈F₃N₂O₂S 395.1041; found, 395.1044.

25n. 47%. White solid:

m.p. 169-170°C.

¹H NMR (CDCl₃, 298 K): δ = 8.04 (d, ³*J* = 8.2 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.82 (d, ³*J* = 7.5 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.24-7.37 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.17 (d, ³*J* = 7.5 Hz, 1H, CH_{Ar}), 6.18-6.32 (m, 1H, CH),

5.28-5.39 (m, 2H, CH₂), 3.50-3.64 (m, 1H, CH), 2.84-3.14 (m, 3H, CH₂ and CH), 2.42 (s, 3H, CH₃), 2.05-2.15 (m, 2H, CH₂).

¹³C NMR (CDCl₃, 62.5 MHz): δ = 158.4 (CN), 144.2 (C_{Ar}), 139.4 (C_{Ar}), 135.9 (CH), 131.4 (C_{Ar}), 130.8 (CH_{Ar}), 129.4 (CH_{Ar}), 129.0 (CH_{Ar}), 128.9 (CH_{Ar}), 126.9 (CH_{Ar}), 126.7 (C_{Ar}), 125.4 (CH_{Ar}), 117.9 (CH₂), 72.6 (CH), 51.3 (CH), 28.9 (CH₂), 26.2 (CH₂), 21.6 (CH₃).

MS (DCI-CH₄): m/z = 356 [MH⁺].

HRMS (ES⁺) calcd for C₂₀H₂₁N₂O₂S 353.1324; found, 353.1330.

25p. 37%. Brown sticky solid :

¹H NMR (CDCl₃, 298 K): δ = 7.89 (d, ³ J = 8.3 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.71-7.76 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.29-7.43 (m, 10H, CH_{Ar}), 7.16 (s, 1H, CH), 2.63 (t, ³ J = 6.7 Hz, 2H, CH₂), 2.44 (s, 3H, CH₃), 2.38 (t, ³ J = 6.7 Hz, 2H, CH₂).

¹³C NMR (CDCl₃, 298 K): δ = 149.9 (CN), 144.0 (C_{Ar}), 136.5 (C_{Ar}), 135.1 (C_{Ar}), 132.3 (C_{Ar}), 129.6 (CH), 129.5 (CH), 129.3 (CH_{Ar}), 128.5 (CH), 128.0 (CH), 127.2 (CH), 125.5 (CH), 122.2 (CH), 29.7 (CH₂), 24.9 (CH₂), 21.6 (CH₃).

MS (DCI-CH₄): m/z = 403 [M-CH₄⁺].

HRMS (ES⁺) calcd for C₂₀H₂₃N₂O₂S 403.1480; found, 403.1482.

25r. 28%. Brown sticky solid :

¹H NMR (CDCl₃, 298 K): δ = 7.90 (d, ³ J = 9.0 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.69-7.73 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.28-7.42 (m, 5H, CH_{Ar}), 4.90 (br s, 2H, CH₂), 4.64 (br s, 1H, CH), 2.61 (dd, J = 5.1 Hz, J = 20.7 Hz, 1H, CH₂), 2.43 (s, 3H, CH₃), 2.10-2.36 (m, 2H, CH₂), 1.80 (s, 3H, CH₃), 1.64-1.74 (m, 1H, CH₂).

¹³C NMR (CDCl₃, 298 K): δ = 146.6 (CN), 143.5 (C_{Ar}), 141.5 (C_{Ar}), 137.1 (C_{Ar}), 136.2 (C_{Ar}), 129.2 (CH_{Ar}), 129.0 (CH_{Ar}), 128.3 (CH_{Ar}), 128.1 (CH_{Ar}), 125.2 (CH_{Ar}), 113.4 (CH₂), 56.6 (CH), 21.6 (CH₃), 20.2 (CH₂), 19.6 (CH₃), 18.3 (CH₂).

MS (DCI-CH₄): m/z = 355 [M-CH₄⁺].

HRMS (ES⁺) calcd for C₂₀H₂₃N₂O₂S 355.1480; found, 355.1480.

25t. 37%. Colorless oil:

^1H NMR (CDCl_3 , 298 K): δ = 7.87 (d, J = 8.3 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.31 (d, J = 8.3 Hz, 2H, CH_{ar}), 6.32 (br s, 2H, CH), 4.57 (br s, 1H, CH), 2.55-2.63 (m, 1H, CH_2), 2.43 (s, 3H, CH_3), 2.20-2.35 (m, 2H, CH, CH_2), 2.16 (s, 3H, CH_3), 1.92-2.02 (m, 1H, CH_2), 1.41-1.61 (m, 1H, CH_2).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 298 K): δ = 151.5 (CN), 143.9 (C), 138.9 (CH), 136.1 (C), 134.5(C), 129.5 (CH), 127.9(CH), 125.4(CH), 108.5 (CH), 31.5 (CH), 27.7 (CH_2), 24.6 (CH_2), 21.6 (CH_3), 19.8 (CH_3).

MS (DCI- CH_4): m/z = 355 [$\text{M}-\text{CH}_4^+$].

HRMS (ES^+) calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ 355.1480; found, 355.1480.

Conclusion générale

La variation sur le double thème des ligands phosphines et diaminocarbènes en chimie de coordination et en catalyse s'avère donc prometteuse tant pour les ligands « très riches » de type ylure de phosphonium **A**, que pour les ligands « très pauvres » de type amidiniophosphine **B**. Ces derniers ne sont d'ailleurs rien d'autre que des « ylures inversés » sur le plan structural (Schéma 1).

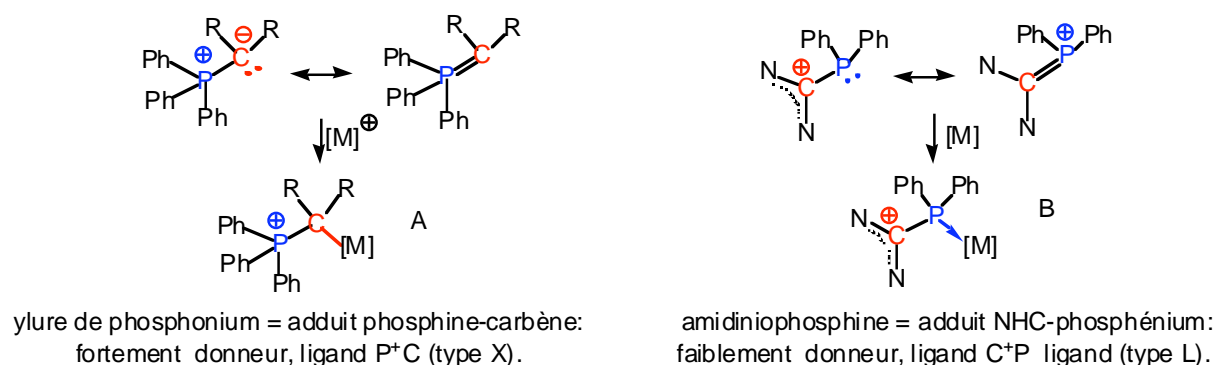


Schéma 1. Illustration du caractère « ylure inversé » du motif amidiniophosphine.

Au cours de ce travail, il a donc été démontré que les motifs coordinaux « ylures de phosphoniums » sont plus donneurs que les motifs « NHCs », et que les motifs « amidiniophosphines » doivent être considérés comme des adduits NHC-phosphéniums aussi faiblement donneurs que les phosphites. En ce qui concerne les aspects stéréochimiques, une avancée majeure est la généralisation de la stabilité atropochirale du squelette 1,1-binaphthyle de la BINAP au squelette 1-naphthyl-N-benzimidazole des ligands BIMINAP, BIMIONAP et H-MIOP. Ayant été principalement étudiées dans des complexes de rhodium(I) ou de palladium(II) et catalyses associées, en particulier en version asymétrique (allylation de Tsuji-Trost, couplage de Suzuki, amination allylique oxydante), ces variations ont d'ores et déjà été explorées dans des complexes de cuivre et catalyses correspondantes (couplages de type Ulmann).

Il est enfin notable que le caractère « pauvre » du motif coordinaux amidiniophosphine peut être converti en caractère « riche » du motif NHC par addition d'un nucléophile anionique, un « simple » chlorure par exemple, et cela de façon énantiospécifique.

Parmi les perspectives ouvertes, l'exaltation du caractère « pauvre » des ligands amidiniophosphines se doit d'être explorée dans des analogues amidiniophosphinites, voire amidiniophosphonites : ce sujet est actuellement étudié par Carine Maaliki dans l'équipe.

L'étude de l'hybridation des caractères donneurs extrêmes dans des ligands chélatants « riche-pauvre » de type ylure-amidiniophosphine mérite aussi d'être poursuivie : au-delà des propriétés catalytiques, les complexes à fort transfert de charge « à travers le métal » attendus (en *cis* ou en *trans*) pourraient présenter des propriétés chromophores aussi variées qu'inattendues.

Enfin, le dédoublement optique de la monophosphine neutre H-MIP et la mesure (ou le calcul) de sa barrière d'énantiomérisation, permettrait d'évaluer un éventuel effet électrostatique sur la stabilité atropochirale par comparaison avec l'homologue cationique H-MIOP.

Annexes

Partie cristallographique

Composé 1

Formule empirique : C₁₇ H₁₂ N₂

Masse moléculaire : 244.30

Température : 180 K

Système cristallin : Triclinic

Paramètre de maille :

a = 7.9734(5) Å α = 84.082(6)°

b = 8.8815(7) Å β = 83.924(5)°

c = 9.2623(7) Å γ = 73.064(6)°

Volume : 622.14(8) Å³

Z : 2

Densité (calculée) : 1,30

Réflexions collectées : 5487

Réflexions indépendantes : 2763 [R(int) = 0,0391]

R indices [I > 3 sigma(I)] : R1 = 0,037, wR2 = 0,043

Δρ (min/max) : -0,20 et 0,20 e Å

Distances

C9	C10	1.3664(17)Å		C9	C18	1.4213(16)Å
C9	N2	1.4318(14)Å		C10	C11	1.4146(19)Å
C10	H101	0.973Å		C11	C12	1.359(2)Å
C11	H111	0.968Å		C12	C13	1.4193(18)Å
C12	H121	0.976Å		C13	C14	1.4156(19)Å
C13	C18	1.4232(15)Å		C14	C15	1.364(2)Å
C14	H141	0.954Å		C15	C16	1.4071(19)Å
C15	H151	0.970Å		C16	C17	1.3665(18)Å
C16	H161	0.968Å		C17	C18	1.4187(17)Å
C17	H171	0.957Å		C1	N1	1.3075(16)Å

C1	N2	1.3678(15)Å		C1	H11	0.964Å
C2	C3	1.3868(17)Å		C2	C7	1.4024(17)Å
C2	N2	1.3889(15)Å		C3	C4	1.3833(19)Å
C3	H31	0.967Å		C4	C5	1.400(2)Å
C4	H41	0.964Å		C5	C6	1.381(2)Å
C5	H51	0.961Å		C6	C7	1.3996(17)Å
C6	H61	0.968Å		C7	N1	1.3947(16)Å

Angles

C10	C9	C18	121.57(11)°	C10	C9	N2	119.51(11)°
C18	C9	N2	118.93(10)°	C9	C10	C11	120.01(13)°
C9	C10	H101	120.224°	C11	C10	H101	119.756°
C10	C11	C12	120.20(12)°	C10	C11	H111	118.387°
C12	C11	H111	121.413°	C11	C12	C13	121.06(12)°
C11	C12	H121	120.339°	C13	C12	H121	118.602°
C12	C13	C14	121.88(11)°	C12	C13	C18	119.30(12)°
C14	C13	C18	118.81(11)°	C13	C14	C15	120.98(12)°
C13	C14	H141	118.743°	C15	C14	H141	120.275°
C14	C15	C16	120.18(12)°	C14	C15	H151	120.774°
C16	C15	H151	119.045°	C15	C16	C17	120.64(12)°
C15	C16	H161	118.618°	C17	C16	H161	120.738°
C16	C17	C18	120.56(11)°	C16	C17	H171	119.676°
C18	C17	H171	119.758°	C9	C18	C13	117.83(11)°
C9	C18	C17	123.35(10)°	C13	C18	C17	118.81(11)°
N1	C1	N2	114.25(11)°	N1	C1	H11	124.474°
N2	C1	H11	121.277°	C3	C2	C7	123.15(11)°
C3	C2	N2	131.67(11)°	C7	C2	N2	105.17(10)°
C2	C3	C4	116.31(12)°	C2	C3	H31	121.027°
C4	C3	H31	122.665°	C3	C4	C5	121.70(12)°

C3	C4	H41	119.400°		C5	C4	H41	118.899°
C4	C5	C6	121.55(12)°		C4	C5	H51	118.798°
C6	C5	H51	119.642°		C5	C6	C7	117.82(12)°
C5	C6	H61	121.965°		C7	C6	H61	120.212°
C2	C7	C6	119.46(12)°		C2	C7	N1	110.17(10)°
C6	C7	N1	130.36(11)°		C1	N1	C7	104.33(10)°
C9	N2	C1	127.25(10)°		C9	N2	C2	126.67(10)°
C1	N2	C2	106.07(10)°					

Complexe 7a

Formule empirique : C₄₂ H₄₁ F₃ N₃ O₄ P₁ Pd₁ S₁

Masse moléculaire : 878.24

Température : 180 K

Système cristallin : Orthorhombic

Paramètre de maille :

a = 12.4645(4) Å α = 90°

b = 15.7229(4) Å β = 90°

c = 20.4721(6) Å γ = 90°

Volume : 4012.1(2) Å³

Z : 4

Densité (calculée) : 1,45

Réflexions collectées : 37731

Réflexions indépendantes : 16125 [R(int) = 0.040]

R indices [I>3 sigma(I)] : R1 = 0.036, wR2 = 0.040

Δρ (min/max) : -1,45 et 4,64 e Å

Distances

Pd1	C1	1.954(2)Å		Pd1	C31	2.155(2)Å
Pd1	C36	2.021(2)Å		Pd1	N3	2.1506(17)Å
P1	C18	1.815(2)Å		P1	C19	1.816(2)Å
P1	C25	1.794(3)Å		P1	C31	1.740(2)Å
C1	N1	1.350(3)Å		C1	N2	1.364(2)Å
C2	C3	1.390(3)Å		C2	C7	1.391(3)Å
C2	N2	1.404(3)Å		C3	C4	1.386(3)Å
C3	H31	0.941Å		C4	C5	1.402(4)Å
C4	H41	0.912Å		C5	C6	1.385(3)Å
C5	H51	0.943Å		C6	C7	1.391(3)Å
C6	H61	0.930Å		C7	N1	1.392(3)Å
C8	N1	1.455(3)Å		C8	H81	0.954Å
C8	H82	0.939Å		C8	H83	0.943Å

C9	C10	1.423(3)Å		C9	C18	1.390(3)Å
C9	N2	1.429(3)Å		C10	C11	1.427(3)Å
C10	C15	1.423(3)Å		C11	C12	1.368(3)Å
C11	H111	0.918Å		C12	C13	1.414(4)Å
C12	H121	0.939Å		C13	C14	1.366(4)Å
C13	H131	0.934Å		C14	C15	1.421(3)Å
C14	H141	0.915Å		C15	C16	1.409(4)Å
C16	C17	1.371(4)Å		C16	H161	0.920Å
C17	C18	1.414(3)Å		C17	H171	0.903Å
C19	C20	1.394(4)Å		C19	C24	1.405(5)Å
C20	C21	1.397(4)Å		C20	H201	0.940Å
C21	C22	1.376(6)Å		C21	H211	0.907Å
C22	C23	1.383(6)Å		C22	H221	0.904Å
C23	C24	1.394(4)Å		C23	H231	0.920Å
C24	H241	0.920Å		C25	C26	1.400(3)Å
C25	C30	1.400(3)Å		C26	C27	1.397(4)Å
C26	H261	0.921Å		C27	C28	1.390(5)Å
C27	H271	0.928Å		C28	C29	1.382(5)Å
C28	H281	0.903Å		C29	C30	1.378(4)Å
C29	H291	0.905Å		C30	H301	0.931Å
C31	H311	0.953Å		C31	H313	0.954Å
C32	N3	1.485(3)Å		C32	H321	0.970Å
C32	H322	0.970Å		C32	H323	0.970Å
C33	N3	1.475(3)Å		C33	H331	0.943Å
C33	H332	0.964Å		C33	H333	0.955Å
C34	C35	1.526(4)Å		C34	C41	1.512(3)Å
C34	N3	1.513(3)Å		C34	H341	0.983Å
C35	H351	0.956Å		C35	H352	0.982Å

C35	H353	0.986Å		C36	C37	1.395(3)Å
C36	C41	1.408(3)Å		C37	C38	1.401(3)Å
C37	H371	0.942Å		C38	C39	1.380(4)Å
C38	H381	0.942Å		C39	C40	1.386(4)Å
C39	H391	0.942Å		C40	C41	1.394(3)Å
C40	H401	0.933Å		C42	S1	1.813(4)Å
C42	F1	1.317(4)Å		C42	F2	1.334(4)Å
C42	F3	1.339(4)Å		S1	O1	1.435(4)Å
S1	O2	1.444(3)Å		S1	O3	1.442(4)Å
O4	O5	1.361(13)Å				

Angles

C1	Pd1	C31	95.53(8)°	C1	Pd1	C36	90.78(8)°
C31	Pd1	C36	169.32(9)°	C1	Pd1	N3	168.20(7)°
C31	Pd1	N3	92.94(8)°	C36	Pd1	N3	82.14(8)°
C18	P1	C19	104.32(10)°	C18	P1	C25	109.25(10)°
C19	P1	C25	106.87(12)°	C18	P1	C31	110.38(11)°
C19	P1	C31	113.66(12)°	C25	P1	C31	111.99(11)°
Pd1	C1	N1	123.76(14)°	Pd1	C1	N2	130.13(14)°
N1	C1	N2	106.11(17)°	C3	C2	C7	121.7(2)°
C3	C2	N2	132.4(2)°	C7	C2	N2	105.78(17)°
C2	C3	C4	116.7(2)°	C2	C3	H31	121.699°
C4	C3	H31	121.602°	C3	C4	C5	121.5(2)°
C3	C4	H41	117.295°	C5	C4	H41	121.242°
C4	C5	C6	121.8(2)°	C4	C5	H51	119.640°
C6	C5	H51	118.518°	C5	C6	C7	116.4(2)°
C5	C6	H61	124.237°	C7	C6	H61	119.327°
C2	C7	C6	121.85(19)°	C2	C7	N1	106.55(17)°
C6	C7	N1	131.6(2)°	N1	C8	H81	110.568°

N1	C8	H82	106.640°	H81	C8	H82	109.182°
N1	C8	H83	110.217°	H81	C8	H83	111.800°
H82	C8	H83	108.264°	C10	C9	C18	121.79(19)°
C10	C9	N2	117.97(16)°	C18	C9	N2	120.24(17)°
C9	C10	C11	123.18(18)°	C9	C10	C15	118.03(19)°
C11	C10	C15	118.78(19)°	C10	C11	C12	120.3(2)°
C10	C11	H111	120.021°	C12	C11	H111	119.675°
C11	C12	C13	120.5(2)°	C11	C12	H121	121.369°
C13	C12	H121	118.140°	C12	C13	C14	120.9(2)°
C12	C13	H131	120.382°	C14	C13	H131	118.692°
C13	C14	C15	120.0(2)°	C13	C14	H141	121.073°
C15	C14	H141	118.899°	C10	C15	C14	119.5(2)°
C10	C15	C16	119.6(2)°	C14	C15	C16	120.9(2)°
C15	C16	C17	120.9(2)°	C15	C16	H161	117.513°
C17	C16	H161	121.627°	C16	C17	C18	121.2(2)°
C16	C17	H171	120.545°	C18	C17	H171	118.244°
P1	C18	C9	122.79(16)°	P1	C18	C17	118.60(17)°
C9	C18	C17	118.5(2)°	P1	C19	C20	121.9(2)°
P1	C19	C24	118.5(2)°	C20	C19	C24	119.5(3)°
C19	C20	C21	119.3(3)°	C19	C20	H201	120.175°
C21	C20	H201	120.458°	C20	C21	C22	120.9(3)°
C20	C21	H211	120.130°	C22	C21	H211	118.972°
C21	C22	C23	120.3(3)°	C21	C22	H221	120.944°
C23	C22	H221	118.798°	C22	C23	C24	119.9(4)°
C22	C23	H231	120.076°	C24	C23	H231	120.010°
C19	C24	C23	120.1(4)°	C19	C24	H241	118.653°
C23	C24	H241	121.290°	P1	C25	C26	119.13(19)°
P1	C25	C30	121.32(19)°	C26	C25	C30	119.5(2)°

C25	C26	C27	119.6(3)°	C25	C26	H261	118.879°
C27	C26	H261	121.480°	C26	C27	C28	119.7(3)°
C26	C27	H271	121.907°	C28	C27	H271	118.409°
C27	C28	C29	120.7(3)°	C27	C28	H281	120.481°
C29	C28	H281	118.754°	C28	C29	C30	120.0(3)°
C28	C29	H291	121.988°	C30	C29	H291	118.030°
C25	C30	C29	120.4(3)°	C25	C30	H301	119.387°
C29	C30	H301	120.168°	Pd1	C31	P1	113.60(11)°
Pd1	C31	H311	112.820°	P1	C31	H311	107.207°
Pd1	C31	H313	106.256°	P1	C31	H313	107.524°
H311	C31	H313	109.268°	N3	C32	H321	107.779°
N3	C32	H322	105.859°	H321	C32	H322	109.605°
N3	C32	H323	108.496°	H321	C32	H323	112.146°
H322	C32	H323	112.640°	N3	C33	H331	110.364°
N3	C33	H332	109.821°	H331	C33	H332	110.869°
N3	C33	H333	108.489°	H331	C33	H333	107.792°
H332	C33	H333	109.447°	C35	C34	C41	108.7(2)°
C35	C34	N3	112.7(2)°	C41	C34	N3	107.64(17)°
C35	C34	H341	110.122°	C41	C34	H341	110.073°
N3	C34	H341	107.565°	C34	C35	H351	107.220°
C34	C35	H352	111.241°	H351	C35	H352	110.452°
C34	C35	H353	111.108°	H351	C35	H353	107.735°
H352	C35	H353	109.019°	Pd1	C36	C37	129.39(16)°
Pd1	C36	C41	112.79(15)°	C37	C36	C41	117.20(19)°
C36	C37	C38	121.2(2)°	C36	C37	H371	120.518°
C38	C37	H371	118.261°	C37	C38	C39	120.3(2)°
C37	C38	H381	121.252°	C39	C38	H381	118.442°
C38	C39	C40	119.9(2)°	C38	C39	H391	119.540°

C40	C39	H391	120.590°	C39	C40	C41	119.8(2)°
C39	C40	H401	120.754°	C41	C40	H401	119.416°
C34	C41	C36	116.43(18)°	C34	C41	C40	121.9(2)°
C36	C41	C40	121.6(2)°	S1	C42	F1	112.5(3)°
S1	C42	F2	110.2(3)°	F1	C42	F2	107.2(3)°
S1	C42	F3	109.6(3)°	F1	C42	F3	107.8(3)°
F2	C42	F3	109.4(3)°	C1	N1	C7	111.05(16)°
C1	N1	C8	124.97(18)°	C7	N1	C8	123.75(18)°
C1	N2	C2	110.50(17)°	C1	N2	C9	123.68(16)°
C2	N2	C9	125.26(16)°	Pd1	N3	C32	110.84(15)°
Pd1	N3	C33	114.13(15)°	C32	N3	C33	107.81(19)°
Pd1	N3	C34	104.64(12)°	C32	N3	C34	108.35(18)°
C33	N3	C34	110.95(19)°	C42	S1	O1	102.5(2)°
C42	S1	O2	104.07(18)°	O1	S1	O2	113.9(2)°
C42	S1	O3	100.9(3)°	O1	S1	O3	116.3(3)°
O2	S1	O3	116.2(2)°				

Complexe 8a

Formule empirique : $C_{33} H_{29} Cl_6 N_2 P_1 Pd_1$

Masse moléculaire : 803.70

Température : 180 K

Système cristallin : Monoclinic

Paramètre de maille :

$$\begin{array}{llll} a = & 12.6431(4) \text{ \AA} & \alpha = & 90^\circ \\ b = & 12.0659(4) \text{ \AA} & \beta = & 91.664(2)^\circ \\ c = & 22.2303(8) \text{ \AA} & \gamma = & 90^\circ \end{array}$$

Volume : 3389.8(2) \AA^3

Z : 4

Densité (calculée) : 1.57

Réflexions collectées : 42948

Réflexions indépendantes : 15846 [R(int) = 0.0416]

R indices [I > 3 sigma(I)] : R1 = 0.059, wR2 = 0.064

$\Delta\rho$ (min/max) : -1.67 et 2.68 e \AA^{-3}

Distances

Pd1	C1	1.951(7) \AA		Pd1	C31	2.045(7) \AA
Pd1	Cl1	2.3812(18) \AA		Pd1	Cl2	2.3824(17) \AA
P1	C18	1.811(8) \AA		P1	C19	1.773(7) \AA
P1	C25	1.789(6) \AA		P1	C31	1.768(7) \AA
C1	N1	1.355(9) \AA		C1	N2	1.367(8) \AA
C2	C3	1.382(10) \AA		C2	C7	1.379(11) \AA

C2	N2	1.417(8)Å		C3	C4	1.396(11)Å
C3	H31	0.928Å		C4	C5	1.385(13)Å
C4	H41	0.921Å		C5	C6	1.378(12)Å
C5	H51	0.927Å		C6	C7	1.412(10)Å
C6	H61	0.930Å		C7	N1	1.374(10)Å
C8	N1	1.457(9)Å		C8	H83	0.963Å
C8	H82	0.960Å		C8	H81	0.961Å
C9	C10	1.423(10)Å		C9	C18	1.376(9)Å
C9	N2	1.439(8)Å		C10	C11	1.431(9)Å
C10	C15	1.401(9)Å		C11	C12	1.357(11)Å
C11	H111	0.930Å		C12	C13	1.384(12)Å
C12	H121	0.939Å		C13	C14	1.388(12)Å
C13	H131	0.928Å		C14	C15	1.424(10)Å
C14	H141	0.934Å		C15	C16	1.434(10)Å
C16	C17	1.360(11)Å		C16	H161	0.933Å
C17	C18	1.407(11)Å		C17	H171	0.923Å
C19	C20	1.409(10)Å		C19	C24	1.397(11)Å
C20	C21	1.389(11)Å		C20	H201	0.934Å
C21	C22	1.377(14)Å		C21	H211	0.937Å
C22	C23	1.399(14)Å		C22	H221	0.920Å
C23	C24	1.371(13)Å		C23	H231	0.929Å
C24	H241	0.931Å		C25	C26	1.416(10)Å
C25	C30	1.395(10)Å		C26	C27	1.369(10)Å
C26	H261	0.942Å		C27	C28	1.349(11)Å
C27	H271	0.925Å		C28	C29	1.392(12)Å
C28	H281	0.925Å		C29	C30	1.383(10)Å
C29	H291	0.934Å		C30	H301	0.930Å
C31	H312	0.978Å		C31	H311	0.971Å

Pd2	C51	1.947(7)Å		Pd2	C81	2.051(7)Å
Pd2	Cl3	2.3808(18)Å		Pd2	Cl4	2.3722(18)Å
P2	C68	1.820(8)Å		P2	C69	1.830(8)Å
P2	C75	1.795(7)Å		P2	C81	1.771(7)Å
C51	N51	1.334(9)Å		C51	N52	1.390(9)Å
C52	C53	1.384(9)Å		C52	C57	1.388(10)Å
C52	N52	1.394(8)Å		C53	C54	1.395(10)Å
C53	H531	0.927Å		C54	C55	1.366(14)Å
C54	H541	0.930Å		C55	C56	1.410(12)Å
C55	H551	0.931Å		C56	C57	1.390(10)Å
C56	H561	0.930Å		C57	N51	1.398(9)Å
C58	N51	1.479(9)Å		C58	H581	0.963Å
C58	H582	0.963Å		C58	H583	0.959Å
C59	C60	1.437(9)Å		C59	C68	1.376(10)Å
C59	N52	1.422(9)Å		C60	C61	1.431(9)Å
C60	C65	1.405(10)Å		C61	C62	1.360(10)Å
C61	H611	0.923Å		C62	C63	1.413(12)Å
C62	H621	0.940Å		C63	C64	1.358(11)Å
C63	H631	0.934Å		C64	C65	1.429(11)Å
C64	H641	0.923Å		C65	C66	1.421(10)Å
C66	C67	1.372(11)Å		C66	H661	0.919Å
C67	C68	1.389(12)Å		C67	H671	0.931Å
C69	C70	1.351(12)Å		C69	C74	1.352(12)Å
C70	C71	1.415(13)Å		C70	H701	0.931Å
C71	C72	1.363(14)Å		C71	H711	0.927Å
C72	C73	1.357(13)Å		C72	H721	0.929Å
C73	C74	1.395(11)Å		C73	H731	0.933Å
C74	H741	0.935Å		C75	C76	1.370(10)Å

C75	C80	1.412(9)Å		C76	C77	1.390(11)Å
C76	H761	0.932Å		C77	C78	1.404(13)Å
C77	H771	0.932Å		C78	C79	1.360(12)Å
C78	H781	0.935Å		C79	C80	1.382(10)Å
C79	H791	0.921Å		C80	H801	0.931Å
C81	H811	0.968Å		C81	H812	0.973Å
C82	Cl5	1.760(11)Å		C82	Cl6	1.745(12)Å
C82	H821	0.976Å		C82	H822	0.967Å
C83	Cl7	1.835(15)Å		C83	Cl8	1.721(13)Å
C83	H831	0.977Å		C83	H832	0.974Å
Cl9	C84	1.774(13)Å		Cl10	C84	1.702(14)Å
Cl11	C85	1.690(14)Å		Cl12	C85	1.798(14)Å
C84	H842	0.978Å		C84	H841	0.977Å
C85	H852	0.966Å		C85	H851	0.984Å

Angles

C1	Pd1	C31	92.1(3)°	C1	Pd1	Cl1	88.32(19)°
C31	Pd1	Cl1	178.2(2)°	C1	Pd1	Cl2	176.64(19)°
C31	Pd1	Cl2	84.73(19)°	Cl1	Pd1	Cl2	94.89(7)°
C18	P1	C19	108.6(3)°	C18	P1	C25	108.8(3)°
C19	P1	C25	108.2(3)°	C18	P1	C31	107.7(3)°
C19	P1	C31	110.0(3)°	C25	P1	C31	113.5(3)°
Pd1	C1	N1	127.4(5)°	Pd1	C1	N2	126.0(5)°
N1	C1	N2	106.6(6)°	C3	C2	C7	122.8(6)°
C3	C2	N2	131.4(6)°	C7	C2	N2	105.5(6)°
C2	C3	C4	115.6(7)°	C2	C3	H31	121.693°
C4	C3	H31	122.668°	C3	C4	C5	122.2(7)°
C3	C4	H41	118.679°	C5	C4	H41	119.061°
C4	C5	C6	121.9(7)°	C4	C5	H51	118.980°

C6	C5	H51	119.098°	C5	C6	C7	116.3(8)°
C5	C6	H61	122.139°	C7	C6	H61	121.603°
C2	C7	C6	121.1(7)°	C2	C7	N1	108.0(6)°
C6	C7	N1	130.8(8)°	N1	C8	H83	107.735°
N1	C8	H82	109.805°	H83	C8	H82	109.308°
N1	C8	H81	110.341°	H83	C8	H81	109.606°
H82	C8	H81	110.007°	C10	C9	C18	122.1(6)°
C10	C9	N2	118.1(6)°	C18	C9	N2	119.8(6)°
C9	C10	C11	123.1(6)°	C9	C10	C15	117.9(6)°
C11	C10	C15	118.9(6)°	C10	C11	C12	120.0(7)°
C10	C11	H111	119.816°	C12	C11	H111	120.146°
C11	C12	C13	120.4(7)°	C11	C12	H121	119.769°
C13	C12	H121	119.831°	C12	C13	C14	122.7(8)°
C12	C13	H131	118.917°	C14	C13	H131	118.401°
C13	C14	C15	117.2(7)°	C13	C14	H141	121.343°
C15	C14	H141	121.423°	C10	C15	C14	120.7(6)°
C10	C15	C16	119.7(6)°	C14	C15	C16	119.7(6)°
C15	C16	C17	120.2(7)°	C15	C16	H161	120.319°
C17	C16	H161	119.521°	C16	C17	C18	121.3(7)°
C16	C17	H171	119.551°	C18	C17	H171	119.149°
P1	C18	C9	120.0(6)°	P1	C18	C17	121.1(6)°
C9	C18	C17	118.8(7)°	P1	C19	C20	119.7(6)°
P1	C19	C24	122.7(6)°	C20	C19	C24	117.5(7)°
C19	C20	C21	120.6(8)°	C19	C20	H201	119.765°
C21	C20	H201	119.586°	C20	C21	C22	120.8(8)°
C20	C21	H211	121.029°	C22	C21	H211	118.123°
C21	C22	C23	118.9(8)°	C21	C22	H221	119.899°
C23	C22	H221	121.220°	C22	C23	C24	120.6(9)°

C22	C23	H231	119.726°	C24	C23	H231	119.632°
C19	C24	C23	121.5(8)°	C19	C24	H241	118.503°
C23	C24	H241	119.984°	P1	C25	C26	118.7(5)°
P1	C25	C30	121.6(5)°	C26	C25	C30	119.7(6)°
C25	C26	C27	118.6(7)°	C25	C26	H261	120.456°
C27	C26	H261	120.910°	C26	C27	C28	121.5(7)°
C26	C27	H271	119.849°	C28	C27	H271	118.652°
C27	C28	C29	121.3(7)°	C27	C28	H281	119.885°
C29	C28	H281	118.857°	C28	C29	C30	119.0(7)°
C28	C29	H291	120.506°	C30	C29	H291	120.520°
C25	C30	C29	120.0(7)°	C25	C30	H301	119.625°
C29	C30	H301	120.421°	Pd1	C31	P1	120.3(4)°
Pd1	C31	H312	107.482°	P1	C31	H312	106.980°
Pd1	C31	H311	106.453°	P1	C31	H311	105.555°
H312	C31	H311	109.838°	C1	N1	C7	110.5(6)°
C1	N1	C8	124.2(6)°	C7	N1	C8	125.3(6)°
C1	N2	C2	109.5(5)°	C1	N2	C9	126.3(5)°
C2	N2	C9	123.9(6)°	C51	Pd2	C81	93.0(3)°
C51	Pd2	C13	177.4(2)°	C81	Pd2	C13	84.6(2)°
C51	Pd2	C14	88.4(2)°	C81	Pd2	C14	178.2(2)°
C13	Pd2	C14	94.06(7)°	C68	P2	C69	108.3(4)°
C68	P2	C75	108.9(3)°	C69	P2	C75	107.4(3)°
C68	P2	C81	108.7(4)°	C69	P2	C81	111.4(4)°
C75	P2	C81	112.0(4)°	Pd2	C51	N51	129.2(5)°
Pd2	C51	N52	125.5(5)°	N51	C51	N52	105.2(6)°
C53	C52	C57	122.1(6)°	C53	C52	N52	132.4(6)°
C57	C52	N52	105.4(5)°	C52	C53	C54	115.4(7)°
C52	C53	H531	122.172°	C54	C53	H531	122.386°

C53	C54	C55	123.3(7)°	C53	C54	H541	117.394°
C55	C54	H541	119.268°	C54	C55	C56	121.3(7)°
C54	C55	H551	119.226°	C56	C55	H551	119.500°
C55	C56	C57	115.6(8)°	C55	C56	H561	123.494°
C57	C56	H561	120.893°	C52	C57	C56	122.2(7)°
C52	C57	N51	106.9(6)°	C56	C57	N51	130.8(7)°
N51	C58	H581	110.279°	N51	C58	H582	107.346°
H581	C58	H582	109.693°	N51	C58	H583	108.810°
H581	C58	H583	110.374°	H582	C58	H583	110.286°
C60	C59	C68	120.9(6)°	C60	C59	N52	118.9(6)°
C68	C59	N52	120.1(6)°	C59	C60	C61	122.8(6)°
C59	C60	C65	118.0(6)°	C61	C60	C65	119.2(6)°
C60	C61	C62	119.6(7)°	C60	C61	H611	119.417°
C62	C61	H611	121.020°	C61	C62	C63	121.8(7)°
C61	C62	H621	119.056°	C63	C62	H621	119.133°
C62	C63	C64	119.3(7)°	C62	C63	H631	120.443°
C64	C63	H631	120.250°	C63	C64	C65	121.1(7)°
C63	C64	H641	119.290°	C65	C64	H641	119.605°
C60	C65	C64	119.0(6)°	C60	C65	C66	120.0(7)°
C64	C65	C66	121.0(6)°	C65	C66	C67	119.7(7)°
C65	C66	H661	119.467°	C67	C66	H661	120.856°
C66	C67	C68	121.5(7)°	C66	C67	H671	119.043°
C68	C67	H671	119.424°	P2	C68	C59	119.9(6)°
P2	C68	C67	119.9(6)°	C59	C68	C67	119.7(7)°
P2	C69	C70	118.6(6)°	P2	C69	C74	121.2(6)°
C70	C69	C74	120.2(8)°	C69	C70	C71	120.6(9)°
C69	C70	H701	119.170°	C71	C70	H701	120.122°
C70	C71	C72	119.0(8)°	C70	C71	H711	120.806°

C72	C71	H711	120.083°	C71	C72	C73	119.3(8)°
C71	C72	H721	119.806°	C73	C72	H721	120.880°
C72	C73	C74	121.4(8)°	C72	C73	H731	119.504°
C74	C73	H731	119.103°	C69	C74	C73	119.3(8)°
C69	C74	H741	119.722°	C73	C74	H741	120.928°
P2	C75	C76	122.3(6)°	P2	C75	C80	118.5(5)°
C76	C75	C80	119.1(7)°	C75	C76	C77	120.9(7)°
C75	C76	H761	120.138°	C77	C76	H761	118.907°
C76	C77	C78	118.8(8)°	C76	C77	H771	120.041°
C78	C77	H771	121.203°	C77	C78	C79	121.1(7)°
C77	C78	H781	119.279°	C79	C78	H781	119.631°
C78	C79	C80	119.8(7)°	C78	C79	H791	120.808°
C80	C79	H791	119.371°	C75	C80	C79	120.3(7)°
C75	C80	H801	120.363°	C79	C80	H801	119.322°
Pd2	C81	P2	119.0(4)°	Pd2	C81	H811	107.862°
P2	C81	H811	106.997°	Pd2	C81	H812	105.973°
P2	C81	H812	107.317°	H811	C81	H812	109.443°
C51	N51	C57	111.6(6)°	C51	N51	C58	126.1(6)°
C57	N51	C58	122.3(6)°	C51	N52	C52	110.9(5)°
C51	N52	C59	124.5(5)°	C52	N52	C59	124.4(5)°
Cl5	C82	Cl6	109.6(7)°	Cl5	C82	H821	107.584°
Cl6	C82	H821	109.784°	Cl5	C82	H822	109.947°
Cl6	C82	H822	110.824°	H821	C82	H822	109.074°
Cl7	C83	Cl8	111.0(6)°	Cl7	C83	H831	109.059°
Cl8	C83	H831	106.995°	Cl7	C83	H832	109.872°
Cl8	C83	H832	109.260°	H831	C83	H832	110.616°
Cl9	C84	Cl10	110.9(8)°	Cl9	C84	H842	107.849°
Cl10	C84	H842	106.840°	Cl9	C84	H841	109.618°

C110	C84	H841	110.273°		H842	C84	H841	111.296°
C111	C85	C112	104.7(8)°		C111	C85	H852	111.448°
C112	C85	H852	110.705°		C111	C85	H851	109.552°
C112	C85	H851	113.899°		H852	C85	H851	106.623°

Complexe 16

Formule empirique : $C_{31.50} H_{27.33} Cl_4 N_2 O_{0.67} P_1 Pd_1$

Masse moléculaire : 723.75

Température : 180 K

Système cristallin : Trigonal

Paramètre de maille :

a = 32.7191(3) Å α = 90°

b = 32.7191(3) Å β = 90°

c = 15.5065(4) Å γ = 120°

Volume : 14376.3(4) Å³

Z : 4

Densité (calculée) : 1.51

Réflexions collectées : 133082

Réflexions indépendantes : 13004 [R(int) = 0.0230]

R indices [I > 3 sigma(I)] : R1 = 0.040, wR2 = 0.045

$\Delta\rho$ (min/max) : -0.98 et 3.61 e Å

Distances

Pd1	P1	2.2405(4)Å		Pd1	C1	1.9811(17)Å
Pd1	Cl1	2.3497(5)Å		Pd1	Cl2	2.3324(5)Å
P1	C18	1.8194(17)Å		P1	C19	1.8041(18)Å
P1	C25	1.8097(18)Å		C1	N1	1.344(2)Å
C1	N2	1.370(2)Å		C2	C3	1.392(3)Å
C2	C7	1.395(2)Å		C2	N2	1.401(2)Å
C3	C4	1.395(3)Å		C3	H31	0.915Å
C4	C5	1.402(4)Å		C4	H41	0.938Å
C5	C6	1.382(4)Å		C5	H51	0.924Å
C6	C7	1.392(3)Å		C6	H61	0.923Å
C7	N1	1.387(3)Å		C8	N1	1.456(2)Å
C8	H82	0.954Å		C8	H81	0.933Å
C8	H83	0.937Å		C9	C10	1.415(2)Å

C9	C18	1.386(2)Å		C9	N2	1.432(2)Å
C10	C11	1.428(3)Å		C10	C15	1.424(2)Å
C11	C12	1.370(3)Å		C11	H111	0.926Å
C12	C13	1.411(4)Å		C12	H121	0.935Å
C13	C14	1.359(4)Å		C13	H131	0.925Å
C14	C15	1.424(3)Å		C14	H141	0.936Å
C15	C16	1.410(3)Å		C16	C17	1.369(3)Å
C16	H161	0.919Å		C17	C18	1.415(2)Å
C17	H171	0.940Å		C19	C20	1.395(3)Å
C19	C24	1.399(3)Å		C20	C21	1.394(3)Å
C20	H201	0.942Å		C21	C22	1.379(4)Å
C21	H211	0.935Å		C22	C23	1.389(4)Å
C22	H221	0.929Å		C23	C24	1.383(3)Å
C23	H231	0.934Å		C24	H241	0.914Å
C25	C26	1.395(2)Å		C25	C30	1.394(2)Å
C26	C27	1.386(3)Å		C26	H261	0.936Å
C27	C28	1.377(3)Å		C27	H271	0.939Å
C28	C29	1.385(3)Å		C28	H281	0.912Å
C29	C30	1.390(3)Å		C29	H291	0.920Å
C30	H301	0.917Å		C31	Cl3	1.757(6)Å
C31	Cl4	1.743(5)Å		C31	H311	0.984Å
C31	H312	0.985Å		C32	O1	1.154Å
C32	H322	0.943Å		C32	H321	0.939Å
C32	H323	0.931Å				

Angles

P1	Pd1	C1	80.69(5)°	P1	Pd1	Cl1	70.950(19)°
C1	Pd1	Cl1	92.39(5)°	P1	Pd1	Cl2	97.011(18)°
C1	Pd1	Cl2	175.09(5)°	Cl1	Pd1	Cl2	90.32(2)°

Pd1	P1	C18	101.05(6)°	Pd1	P1	C19	121.52(6)°
C18	P1	C19	106.24(8)°	Pd1	P1	C25	114.48(6)°
C18	P1	C25	103.49(8)°	C19	P1	C25	107.91(8)°
Pd1	C1	N1	125.75(12)°	Pd1	C1	N2	126.41(12)°
N1	C1	N2	106.72(15)°	C3	C2	C7	121.48(17)°
C3	C2	N2	132.54(16)°	C7	C2	N2	105.87(15)°
C2	C3	C4	116.28(19)°	C2	C3	H31	121.804°
C4	C3	H31	121.919°	C3	C4	C5	121.9(2)°
C3	C4	H41	118.317°	C5	C4	H41	119.771°
C4	C5	C6	121.60(19)°	C4	C5	H51	119.525°
C6	C5	H51	118.877°	C5	C6	C7	116.49(19)°
C5	C6	H61	121.328°	C7	C6	H61	122.179°
C2	C7	C6	122.23(19)°	C2	C7	N1	106.76(15)°
C6	C7	N1	130.91(18)°	N1	C8	H82	109.115°
N1	C8	H81	108.615°	H82	C8	H81	110.731°
N1	C8	H83	109.472°	H82	C8	H83	109.130°
H81	C8	H83	109.759°	C10	C9	C18	121.62(15)°
C10	C9	N2	120.07(15)°	C18	C9	N2	118.31(14)°
C9	C10	C11	123.45(16)°	C9	C10	C15	117.71(16)°
C11	C10	C15	118.76(16)°	C10	C11	C12	120.07(19)°
C10	C11	H111	120.661°	C12	C11	H111	119.273°
C11	C12	C13	121.0(2)°	C11	C12	H121	120.118°
C13	C12	H121	118.932°	C12	C13	C14	120.4(2)°
C12	C13	H131	120.158°	C14	C13	H131	119.463°
C13	C14	C15	120.7(2)°	C13	C14	H141	119.756°
C15	C14	H141	119.511°	C10	C15	C14	119.00(18)°
C10	C15	C16	120.04(16)°	C14	C15	C16	120.95(18)°
C15	C16	C17	120.71(16)°	C15	C16	H161	120.359°

C17	C16	H161	118.931°	C16	C17	C18	120.45(17)°
C16	C17	H171	119.479°	C18	C17	H171	120.064°
P1	C18	C9	117.94(12)°	P1	C18	C17	122.50(13)°
C9	C18	C17	119.35(16)°	P1	C19	C20	120.61(15)°
P1	C19	C24	119.47(14)°	C20	C19	C24	119.91(17)°
C19	C20	C21	119.4(2)°	C19	C20	H201	120.262°
C21	C20	H201	120.356°	C20	C21	C22	120.4(2)°
C20	C21	H211	120.385°	C22	C21	H211	119.216°
C21	C22	C23	120.4(2)°	C21	C22	H221	119.720°
C23	C22	H221	119.908°	C22	C23	C24	120.0(2)°
C22	C23	H231	120.552°	C24	C23	H231	119.482°
C19	C24	C23	120.0(2)°	C19	C24	H241	119.944°
C23	C24	H241	120.092°	P1	C25	C26	120.46(14)°
P1	C25	C30	120.23(13)°	C26	C25	C30	119.22(17)°
C25	C26	C27	119.95(18)°	C25	C26	H261	120.317°
C27	C26	H261	119.727°	C26	C27	C28	120.65(19)°
C26	C27	H271	120.776°	C28	C27	H271	118.553°
C27	C28	C29	119.8(2)°	C27	C28	H281	120.055°
C29	C28	H281	120.109°	C28	C29	C30	120.17(19)°
C28	C29	H291	120.040°	C30	C29	H291	119.787°
C25	C30	C29	120.09(18)°	C25	C30	H301	119.791°
C29	C30	H301	120.075°	Cl3	C31	Cl4	110.6(3)°
Cl3	C31	H311	109.681°	Cl4	C31	H311	108.967°
Cl3	C31	H312	109.307°	Cl4	C31	H312	109.657°
H311	C31	H312	108.630°	O1	C32	H322	109.663°
O1	C32	H321	114.151°	H322	C32	H321	105.183°
O1	C32	H323	113.877°	H322	C32	H323	106.484°
H321	C32	H323	106.861°	C1	N1	C7	110.75(14)°

C1	N1	C8	125.99(17)°	C7	N1	C8	122.91(16)°
C1	N2	C2	109.73(14)°	C1	N2	C9	123.80(14)°
C2	N2	C9	125.48(14)°				

Complexe 18

Formule empirique : $C_{47} H_{40} Cl_3 F_3 N_2 O_3 P_2 Pd_1 S_1$

Masse moléculaire : 1044.61

Température : 180 K

Système cristallin : Trigonal

Paramètre de maille :

$$\begin{aligned} a &= 12.6140(3) \text{ \AA} & \alpha &= 90^\circ \\ b &= 12.2030(2) \text{ \AA} & \beta &= 119.913(2)^\circ \\ c &= 16.8654(7) \text{ \AA} & \gamma &= 90^\circ \end{aligned}$$

Volume : $14376.3(4) \text{ \AA}^3$

Z : 4

Densité (calculée) : 1.54

Réflexions collectées : 21663

Réflexions indépendantes : 8732 [R(int) = 0.0297]

R indices [I > 3 sigma(I)] : R1 = 0.055, wR2 = 0.064

$\Delta\rho$ (min/max) : -1.06 et 1.92 e \AA^{-3}

Distances

Pd1	P1	2.3183(14)Å		Pd1	P2	2.3145(15)Å
Pd1	C1	1.983(5)Å		Pd1	Cl1	2.3144(14)Å
P1	C18	1.820(6)Å		P1	C19	1.803(6)Å
P1	C25	1.812(5)Å		P2	C31	1.803(6)Å
P2	C37	1.814(6)Å		P2	C43	1.843(6)Å
C1	N1	1.323(7)Å		C1	N2	1.356(6)Å
C2	C3	1.379(7)Å		C2	C7	1.397(8)Å
C2	N2	1.400(6)Å		C3	C4	1.386(8)Å
C3	H31	0.932Å		C4	C5	1.380(11)Å
C4	H41	0.933Å		C5	C6	1.375(9)Å
C5	H51	0.932Å		C6	C7	1.386(7)Å

C6	H61	0.924Å		C7	N1	1.401(6)Å
C8	N1	1.464(7)Å		C8	H81	0.963Å
C8	H82	0.963Å		C8	H83	0.962Å
C9	C10	1.426(7)Å		C9	C18	1.384(7)Å
C9	N2	1.423(6)Å		C10	C11	1.409(8)Å
C10	C15	1.411(8)Å		C11	C12	1.365(8)Å
C11	H111	0.933Å		C12	C13	1.388(11)Å
C12	H121	0.929Å		C13	C14	1.371(11)Å
C13	H131	0.928Å		C14	C15	1.422(8)Å
C14	H141	0.930Å		C15	C16	1.411(9)Å
C16	C17	1.362(9)Å		C16	H161	0.928Å
C17	C18	1.394(8)Å		C17	H171	0.930Å
C19	C20	1.395(8)Å		C19	C24	1.380(8)Å
C20	C21	1.383(9)Å		C20	H201	0.931Å
C21	C22	1.348(9)Å		C21	H211	0.935Å
C22	C23	1.379(10)Å		C22	H221	0.935Å
C23	C24	1.378(11)Å		C23	H231	0.934Å
C24	H241	0.930Å		C25	C26	1.398(9)Å
C25	C30	1.371(8)Å		C26	C27	1.400(10)Å
C26	H261	0.937Å		C27	C28	1.336(13)Å
C27	H271	0.930Å		C28	C29	1.418(13)Å
C28	H281	0.925Å		C29	C30	1.381(9)Å
C29	H291	0.927Å		C30	H301	0.929Å
C31	C32	1.390(11)Å		C31	C36	1.377(10)Å
C32	C33	1.396(12)Å		C32	H321	0.933Å
C33	C34	1.370(18)Å		C33	H331	0.935Å
C34	C35	1.367(19)Å		C34	H341	0.929Å
C35	C36	1.396(13)Å		C35	H351	0.924Å

C36	H361	0.935Å		C37	C38	1.405(8)Å
C37	C42	1.372(10)Å		C38	C39	1.376(9)Å
C38	H381	0.934Å		C39	C40	1.378(12)Å
C39	H391	0.934Å		C40	C41	1.383(12)Å
C40	H401	0.917Å		C41	C42	1.399(10)Å
C41	H411	0.932Å		C42	H421	0.929Å
C43	C44	1.466(14)Å		C43	H431	0.972Å
C43	H432	0.964Å		C44	C45	1.20(2)Å
C44	H441	0.930Å		C45	H451	0.934Å
C45	H452	0.933Å		C46	Cl2	1.707(9)Å
C46	Cl3	1.753(12)Å		C46	H461	0.969Å
C46	H462	0.971Å		S1	C47	1.758(13)Å
S1	O1	1.461(11)Å		S1	O2	1.412(6)Å
S1	O3	1.509(10)Å		C47	F1	1.360(15)Å
C47	F2	1.346(14)Å		C47	F3	1.321(14)Å

Angles

P1	Pd1	P2	169.62(5)°	P1	Pd1	C1	79.58(15)°
P2	Pd1	C1	95.25(15)°	P1	Pd1	Cl1	98.43(6)°
P2	Pd1	Cl1	86.30(6)°	C1	Pd1	Cl1	176.74(16)°
Pd1	P1	C18	96.99(17)°	Pd1	P1	C19	124.63(17)°
C18	P1	C19	106.7(3)°	Pd1	P1	C25	113.72(19)°
C18	P1	C25	107.0(2)°	C19	P1	C25	106.0(2)°
Pd1	P2	C31	113.2(2)°	Pd1	P2	C37	117.76(19)°
C31	P2	C37	105.9(3)°	Pd1	P2	C43	108.3(2)°
C31	P2	C43	106.0(3)°	C37	P2	C43	104.8(3)°
Pd1	C1	N1	129.4(4)°	Pd1	C1	N2	122.4(4)°
N1	C1	N2	107.8(4)°	C3	C2	C7	121.2(5)°
C3	C2	N2	132.6(5)°	C7	C2	N2	106.2(4)°

C2	C3	C4	116.2(6)°	C2	C3	H31	121.595°
C4	C3	H31	122.247°	C3	C4	C5	122.5(5)°
C3	C4	H41	118.865°	C5	C4	H41	118.632°
C4	C5	C6	121.8(5)°	C4	C5	H51	119.124°
C6	C5	H51	119.045°	C5	C6	C7	116.1(6)°
C5	C6	H61	121.601°	C7	C6	H61	122.327°
C2	C7	C6	122.3(5)°	C2	C7	N1	105.6(4)°
C6	C7	N1	132.1(5)°	N1	C8	H81	110.395°
N1	C8	H82	109.701°	H81	C8	H82	109.216°
N1	C8	H83	110.012°	H81	C8	H83	109.149°
H82	C8	H83	108.331°	C10	C9	C18	122.1(5)°
C10	C9	N2	118.8(4)°	C18	C9	N2	119.0(4)°
C9	C10	C11	123.1(5)°	C9	C10	C15	116.9(5)°
C11	C10	C15	119.9(5)°	C10	C11	C12	119.6(6)°
C10	C11	H111	120.133°	C12	C11	H111	120.240°
C11	C12	C13	121.5(6)°	C11	C12	H121	119.450°
C13	C12	H121	119.025°	C12	C13	C14	120.1(6)°
C12	C13	H131	119.244°	C14	C13	H131	120.628°
C13	C14	C15	120.4(6)°	C13	C14	H141	119.814°
C15	C14	H141	119.748°	C10	C15	C14	118.3(6)°
C10	C15	C16	120.2(5)°	C14	C15	C16	121.5(6)°
C15	C16	C17	120.6(6)°	C15	C16	H161	120.066°
C17	C16	H161	119.271°	C16	C17	C18	121.1(6)°
C16	C17	H171	119.985°	C18	C17	H171	118.881°
P1	C18	C9	117.4(4)°	P1	C18	C17	123.0(4)°
C9	C18	C17	118.9(5)°	P1	C19	C20	120.4(4)°
P1	C19	C24	121.1(5)°	C20	C19	C24	118.5(5)°
C19	C20	C21	119.7(5)°	C19	C20	H201	120.332°

C21	C20	H201	119.927°	C20	C21	C22	121.2(6)°
C20	C21	H211	119.227°	C22	C21	H211	119.621°
C21	C22	C23	119.8(6)°	C21	C22	H221	120.559°
C23	C22	H221	119.629°	C22	C23	C24	120.1(6)°
C22	C23	H231	120.318°	C24	C23	H231	119.590°
C19	C24	C23	120.7(6)°	C19	C24	H241	120.030°
C23	C24	H241	119.296°	P1	C25	C26	117.2(4)°
P1	C25	C30	122.4(5)°	C26	C25	C30	120.3(5)°
C25	C26	C27	119.0(7)°	C25	C26	H261	120.721°
C27	C26	H261	120.286°	C26	C27	C28	120.8(8)°
C26	C27	H271	119.136°	C28	C27	H271	120.022°
C27	C28	C29	120.4(6)°	C27	C28	H281	119.479°
C29	C28	H281	120.142°	C28	C29	C30	119.3(7)°
C28	C29	H291	120.304°	C30	C29	H291	120.429°
C25	C30	C29	120.2(7)°	C25	C30	H301	119.842°
C29	C30	H301	119.998°	P2	C31	C32	119.4(5)°
P2	C31	C36	122.6(6)°	C32	C31	C36	117.9(7)°
C31	C32	C33	120.9(10)°	C31	C32	H321	119.710°
C33	C32	H321	119.279°	C32	C33	C34	120.4(11)°
C32	C33	H331	120.125°	C34	C33	H331	119.375°
C33	C34	C35	118.9(8)°	C33	C34	H341	120.030°
C35	C34	H341	121.041°	C34	C35	C36	121.1(9)°
C34	C35	H351	118.889°	C36	C35	H351	119.943°
C31	C36	C35	120.5(10)°	C31	C36	H361	119.993°
C35	C36	H361	119.459°	P2	C37	C38	118.9(5)°
P2	C37	C42	122.5(5)°	C38	C37	C42	118.6(6)°
C37	C38	C39	119.6(6)°	C37	C38	H381	119.600°
C39	C38	H381	120.824°	C38	C39	C40	122.1(7)°

C38	C39	H391	118.347°	C40	C39	H391	119.549°
C39	C40	C41	118.4(6)°	C39	C40	H401	121.392°
C41	C40	H401	120.223°	C40	C41	C42	120.2(8)°
C40	C41	H411	120.416°	C42	C41	H411	119.370°
C37	C42	C41	121.1(7)°	C37	C42	H421	119.043°
C41	C42	H421	119.873°	P2	C43	C44	113.2(5)°
P2	C43	H431	107.781°	C44	C43	H431	108.702°
P2	C43	H432	107.857°	C44	C43	H432	109.506°
H431	C43	H432	109.750°	C43	C44	C45	131.9(17)°
C43	C44	H441	113.742°	C45	C44	H441	114.204°
C44	C45	H451	120.187°	C44	C45	H452	119.083°
H451	C45	H452	120.679°	Cl2	C46	Cl3	111.7(6)°
Cl2	C46	H461	108.696°	Cl3	C46	H461	109.177°
Cl2	C46	H462	108.977°	Cl3	C46	H462	108.780°
H461	C46	H462	109.509°	C1	N1	C7	110.9(4)°
C1	N1	C8	125.6(4)°	C7	N1	C8	123.5(5)°
C1	N2	C2	109.5(4)°	C1	N2	C9	124.3(4)°
C2	N2	C9	125.4(4)°	C47	S1	O1	101.4(6)°
C47	S1	O2	102.8(5)°	O1	S1	O2	110.5(5)°
C47	S1	O3	101.2(5)°	O1	S1	O3	115.3(6)°
O2	S1	O3	121.9(4)°	S1	C47	F1	108.7(8)°
S1	C47	F2	112.5(10)°	F1	C47	F2	107.0(10)°
S1	C47	F3	108.8(8)°	F1	C47	F3	112.5(11)°
F2	C47	F3	107.3(9)°				

Composé 21

Formule empirique : C₃₀ H₂₅ N₂ O₁ P₁

Masse moléculaire : 460.52

Température : 180 K

Système cristallin : Triclinic

Paramètre de maille :

a = 9.8337(4) Å α = 71.097(1)°

b = 11.1319(4) Å β = 83.413(1)°

c = 11.6248(4) Å γ = 85.522(2)°

Volume : 1194.83(8) Å³

Z : 4

Densité (calculée) : 1.28

Réflexions collectées : 26857

Réflexions indépendantes : 7572 [R(int) = 0.0234]

R indices [I > 3 sigma(I)] : R1 = 0.050, wR2 = 0.056

Δρ (min/max) : -0.36 et 0.46 e Å

Distances

C1	O1	1.218(2)Å		C1	N5	1.340(2)Å
C1	H11	0.989Å		C2	N5	1.455(3)Å
C2	H22	0.962Å		C2	H21	0.976Å
C2	H23	0.963Å		C3	C4	1.387(2)Å
C3	C8	1.4090(19)Å		C3	N5	1.4360(19)Å
C4	C5	1.389(3)Å		C4	H41	0.946Å
C5	C6	1.389(2)Å		C5	H51	0.952Å
C6	C7	1.380(2)Å		C6	H61	0.962Å
C7	C8	1.4038(19)Å		C7	H71	0.957Å
C8	N2	1.3768(18)Å		C9	C10	1.382(2)Å
C9	C18	1.427(2)Å		C9	N2	1.4265(17)Å
C10	C11	1.425(2)Å		C10	P1	1.8371(17)Å

C11	C12	1.357(3)Å		C11	H111	0.925Å
C12	C13	1.414(3)Å		C12	H121	0.944Å
C13	C14	1.423(3)Å		C13	C18	1.425(2)Å
C14	C15	1.358(3)Å		C14	H141	0.932Å
C15	C16	1.412(3)Å		C15	H151	0.944Å
C16	C17	1.372(3)Å		C16	H161	0.956Å
C17	C18	1.421(2)Å		C17	H171	0.964Å
C19	C20	1.397(2)Å		C19	C24	1.395(2)Å
C19	P1	1.8341(16)Å		C20	C21	1.387(2)Å
C20	H201	0.951Å		C21	C22	1.377(3)Å
C21	H211	0.955Å		C22	C23	1.382(3)Å
C22	H221	0.950Å		C23	C24	1.395(3)Å
C23	H231	0.914Å		C24	H241	0.961Å
C25	C26	1.393(2)Å		C25	C30	1.391(2)Å
C25	P1	1.8272(15)Å		C26	C27	1.385(2)Å
C26	H261	0.966Å		C27	C28	1.380(3)Å
C27	H271	0.967Å		C28	C29	1.379(3)Å
C28	H281	0.928Å		C29	C30	1.388(3)Å
C29	H291	0.957Å		C30	H301	0.959Å
N2	H2	0.860Å				

Angles

O1	C1	N5	124.38(18)°	O1	C1	H11	120.852°
N5	C1	H11	114.764°	N5	C2	H22	113.346°
N5	C2	H21	110.326°	H22	C2	H21	111.014°
N5	C2	H23	106.705°	H22	C2	H23	110.171°
H21	C2	H23	104.848°	C4	C3	C8	120.53(14)°
C4	C3	N5	120.35(13)°	C8	C3	N5	119.10(13)°
C3	C4	C5	120.46(15)°	C3	C4	H41	119.418°

C5	C4	H41	120.119°	C4	C5	C6	119.32(15)°
C4	C5	H51	120.872°	C6	C5	H51	119.804°
C5	C6	C7	120.84(15)°	C5	C6	H61	119.712°
C7	C6	H61	119.444°	C6	C7	C8	120.59(14)°
C6	C7	H71	119.964°	C8	C7	H71	119.434°
C3	C8	C7	118.18(13)°	C3	C8	N2	119.67(12)°
C7	C8	N2	122.13(12)°	C10	C9	C18	121.69(13)°
C10	C9	N2	118.92(14)°	C18	C9	N2	119.36(14)°
C9	C10	C11	118.20(15)°	C9	C10	P1	117.40(11)°
C11	C10	P1	124.25(13)°	C10	C11	C12	121.44(16)°
C10	C11	H111	117.993°	C12	C11	H111	120.557°
C11	C12	C13	121.32(15)°	C11	C12	H121	120.345°
C13	C12	H121	118.328°	C12	C13	C14	122.64(16)°
C12	C13	C18	118.72(16)°	C14	C13	C18	118.64(17)°
C13	C14	C15	121.02(18)°	C13	C14	H141	118.284°
C15	C14	H141	120.699°	C14	C15	C16	120.70(19)°
C14	C15	H151	119.079°	C16	C15	H151	120.216°
C15	C16	C17	120.0(2)°	C15	C16	H161	120.861°
C17	C16	H161	119.138°	C16	C17	C18	120.85(18)°
C16	C17	H171	118.841°	C18	C17	H171	120.299°
C9	C18	C13	118.61(15)°	C9	C18	C17	122.59(14)°
C13	C18	C17	118.78(16)°	C20	C19	C24	117.85(15)°
C20	C19	P1	124.52(12)°	C24	C19	P1	117.56(12)°
C19	C20	C21	120.84(16)°	C19	C20	H201	119.666°
C21	C20	H201	119.491°	C20	C21	C22	120.32(17)°
C20	C21	H211	119.369°	C22	C21	H211	120.305°
C21	C22	C23	120.21(17)°	C21	C22	H221	119.761°
C23	C22	H221	120.033°	C22	C23	C24	119.45(17)°

C22	C23	H231	120.273°		C24	C23	H231	120.254°
C19	C24	C23	121.26(17)°		C19	C24	H241	118.986°
C23	C24	H241	119.749°		C26	C25	C30	118.53(15)°
C26	C25	P1	124.08(12)°		C30	C25	P1	117.37(13)°
C25	C26	C27	120.76(16)°		C25	C26	H261	119.417°
C27	C26	H261	119.816°		C26	C27	C28	120.22(17)°
C26	C27	H271	119.396°		C28	C27	H271	120.376°
C27	C28	C29	119.59(16)°		C27	C28	H281	120.645°
C29	C28	H281	119.762°		C28	C29	C30	120.55(18)°
C28	C29	H291	119.882°		C30	C29	H291	119.568°
C25	C30	C29	120.35(17)°		C25	C30	H301	120.121°
C29	C30	H301	119.530°		C10	P1	C19	101.63(7)°
C10	P1	C25	102.50(7)°		C19	P1	C25	101.80(7)°
C8	N2	C9	122.23(12)°		C8	N2	H2	118.908°
C9	N2	H2	118.865°		C1	N5	C2	119.41(15)°
C1	N5	C3	120.81(14)°		C2	N5	C3	119.78(14)°

Composé 22

Formule empirique : C₄₅ H₃₆ F₆ N₂ O₆ P₂ S₂

Masse moléculaire : 940.86

Température : 180 K

Système cristallin : Monoclinic

Paramètre de maille :

$$\begin{array}{llll} a = & 10.9023(7) \text{ \AA} & \alpha = & 90^\circ \\ b = & 31.179(2) \text{ \AA} & \beta = & 97.982(4)^\circ \\ c = & 12.6822(8) \text{ \AA} & \gamma = & 90^\circ \end{array}$$

Volume : 4269.2(5) Å³

Z : 4

Densité (calculée) : 1.46

Réflexions collectées : 49062

Réflexions indépendantes : 4144 [R(int) = 0.0725]

R indices [I > 3 sigma(I)] : R1 = 0.042, wR2 = 0.036

Δρ (min/max) : -0.36 et 0.49 e Å

Distances

C1	N1	1.347(4)Å		C1	N2	1.356(4)Å
C1	P1	1.846(3)Å		C2	C3	1.375(5)Å
C2	C7	1.377(5)Å		C2	N2	1.398(4)Å
C3	C4	1.375(5)Å		C3	H31	0.955Å
C4	C5	1.399(5)Å		C4	H41	0.950Å
C5	C6	1.360(5)Å		C5	H51	0.953Å
C6	C7	1.393(5)Å		C6	H61	0.958Å
C7	N1	1.393(4)Å		C8	N1	1.465(4)Å
C8	H81	0.977Å		C8	H82	0.967Å
C8	H83	0.970Å		C9	C10	1.418(5)Å
C9	C18	1.385(5)Å		C9	N2	1.447(4)Å
C10	C11	1.413(5)Å		C10	C15	1.423(5)Å

C11	C12	1.360(5)Å		C11	H111	0.951Å
C12	C13	1.406(5)Å		C12	H121	0.964Å
C13	C14	1.353(5)Å		C13	H131	0.948Å
C14	C15	1.415(5)Å		C14	H141	0.950Å
C15	C16	1.407(5)Å		C16	C17	1.362(5)Å
C16	H161	0.955Å		C17	C18	1.415(5)Å
C17	H171	0.953Å		C18	P2	1.813(3)Å
C19	C20	1.388(5)Å		C19	C24	1.389(5)Å
C19	P2	1.792(4)Å		C20	C21	1.369(5)Å
C20	H201	0.951Å		C21	C22	1.377(6)Å
C21	H211	0.955Å		C22	C23	1.369(6)Å
C22	H221	0.946Å		C23	C24	1.386(5)Å
C23	H231	0.954Å		C24	H241	0.956Å
C25	C26	1.394(5)Å		C25	C30	1.387(5)Å
C25	P2	1.791(4)Å		C26	C27	1.377(5)Å
C26	H261	0.960Å		C27	C28	1.376(6)Å
C27	H271	0.941Å		C28	C29	1.373(6)Å
C28	H281	0.942Å		C29	C30	1.377(5)Å
C29	H291	0.959Å		C30	H301	0.958Å
C31	P2	1.785(3)Å		C31	H311	0.974Å
C31	H312	0.967Å		C31	H313	0.963Å
C32	C33	1.391(5)Å		C32	C37	1.384(5)Å
C32	P1	1.829(4)Å		C33	C34	1.378(5)Å
C33	H331	0.954Å		C34	C35	1.375(5)Å
C34	H341	0.942Å		C35	C36	1.382(5)Å
C35	H351	0.944Å		C36	C37	1.378(5)Å
C36	H361	0.942Å		C37	H371	0.955Å
C38	C39	1.385(5)Å		C38	C43	1.383(5)Å

C38	P1	1.818(3)Å		C39	C40	1.383(5)Å
C39	H391	0.946Å		C40	C41	1.369(6)Å
C40	H401	0.947Å		C41	C42	1.366(6)Å
C41	H411	0.957Å		C42	C43	1.383(5)Å
C42	H421	0.951Å		C43	H431	0.947Å
C44	S1	1.802(5)Å		C44	F1	1.320(5)Å
C44	F2	1.370(6)Å		C44	F3	1.267(7)Å
C45	S2	1.806(5)Å		C45	F4	1.329(5)Å
C45	F5	1.315(5)Å		C45	F6	1.324(5)Å
S1	O1	1.436(3)Å		S1	O2	1.418(3)Å
S1	O3	1.421(3)Å		S2	O4	1.427(3)Å
S2	O5	1.427(3)Å		S2	O6	1.429(3)Å

Angles

N1	C1	N2	107.5(3)°	N1	C1	P1	134.1(3)°
N2	C1	P1	118.4(2)°	C3	C2	C7	122.9(3)°
C3	C2	N2	131.0(3)°	C7	C2	N2	106.1(3)°
C2	C3	C4	115.7(3)°	C2	C3	H31	121.667°
C4	C3	H31	122.598°	C3	C4	C5	121.4(3)°
C3	C4	H41	119.237°	C5	C4	H41	119.361°
C4	C5	C6	122.8(3)°	C4	C5	H51	118.524°
C6	C5	H51	118.663°	C5	C6	C7	115.6(3)°
C5	C6	H61	123.204°	C7	C6	H61	121.197°
C2	C7	C6	121.5(3)°	C2	C7	N1	107.3(3)°
C6	C7	N1	131.1(3)°	N1	C8	H81	110.681°
N1	C8	H82	110.175°	H81	C8	H82	109.028°
N1	C8	H83	109.640°	H81	C8	H83	108.546°
H82	C8	H83	108.727°	C10	C9	C18	122.4(3)°
C10	C9	N2	115.7(3)°	C18	C9	N2	121.9(3)°

C9	C10	C11	123.3(3)°	C9	C10	C15	118.0(3)°
C11	C10	C15	118.7(3)°	C10	C11	C12	121.0(3)°
C10	C11	H111	118.872°	C12	C11	H111	120.099°
C11	C12	C13	119.9(4)°	C11	C12	H121	119.539°
C13	C12	H121	120.605°	C12	C13	C14	121.1(4)°
C12	C13	H131	120.017°	C14	C13	H131	118.899°
C13	C14	C15	120.6(4)°	C13	C14	H141	120.139°
C15	C14	H141	119.260°	C10	C15	C14	118.7(3)°
C10	C15	C16	118.9(3)°	C14	C15	C16	122.4(3)°
C15	C16	C17	121.6(3)°	C15	C16	H161	118.986°
C17	C16	H161	119.371°	C16	C17	C18	120.9(3)°
C16	C17	H171	119.962°	C18	C17	H171	119.084°
C9	C18	C17	118.1(3)°	C9	C18	P2	126.5(3)°
C17	C18	P2	115.3(3)°	C20	C19	C24	120.0(3)°
C20	C19	P2	118.2(3)°	C24	C19	P2	121.7(3)°
C19	C20	C21	119.8(4)°	C19	C20	H201	119.464°
C21	C20	H201	120.750°	C20	C21	C22	120.1(4)°
C20	C21	H211	120.409°	C22	C21	H211	119.447°
C21	C22	C23	120.7(4)°	C21	C22	H221	119.346°
C23	C22	H221	119.917°	C22	C23	C24	119.9(4)°
C22	C23	H231	120.095°	C24	C23	H231	120.010°
C19	C24	C23	119.4(4)°	C19	C24	H241	120.407°
C23	C24	H241	120.211°	C26	C25	C30	119.4(3)°
C26	C25	P2	121.5(3)°	C30	C25	P2	119.1(3)°
C25	C26	C27	120.2(4)°	C25	C26	H261	119.424°
C27	C26	H261	120.382°	C26	C27	C28	119.7(4)°
C26	C27	H271	120.066°	C28	C27	H271	120.195°
C27	C28	C29	120.5(4)°	C27	C28	H281	118.988°

C29	C28	H281	120.555°		C28	C29	C30	120.4(4)°
C28	C29	H291	119.367°		C30	C29	H291	120.206°
C25	C30	C29	119.8(4)°		C25	C30	H301	119.126°
C29	C30	H301	121.118°		P2	C31	H311	108.781°
P2	C31	H312	110.102°		H311	C31	H312	110.561°
P2	C31	H313	107.755°		H311	C31	H313	109.313°
H312	C31	H313	110.268°		C33	C32	C37	118.0(3)°
C33	C32	P1	117.4(3)°		C37	C32	P1	124.4(3)°
C32	C33	C34	121.1(3)°		C32	C33	H331	119.497°
C34	C33	H331	119.406°		C33	C34	C35	120.0(4)°
C33	C34	H341	119.989°		C35	C34	H341	119.987°
C34	C35	C36	119.6(4)°		C34	C35	H351	119.868°
C36	C35	H351	120.494°		C35	C36	C37	120.1(3)°
C35	C36	H361	119.363°		C37	C36	H361	120.498°
C32	C37	C36	121.0(3)°		C32	C37	H371	119.136°
C36	C37	H371	119.902°		C39	C38	C43	118.5(3)°
C39	C38	P1	115.6(3)°		C43	C38	P1	125.8(3)°
C38	C39	C40	120.6(4)°		C38	C39	H391	119.029°
C40	C39	H391	120.349°		C39	C40	C41	120.0(4)°
C39	C40	H401	120.174°		C41	C40	H401	119.781°
C40	C41	C42	119.9(4)°		C40	C41	H411	119.701°
C42	C41	H411	120.353°		C41	C42	C43	120.5(4)°
C41	C42	H421	119.366°		C43	C42	H421	120.133°
C38	C43	C42	120.3(4)°		C38	C43	H431	119.485°
C42	C43	H431	120.192°		S1	C44	F1	112.5(4)°
S1	C44	F2	108.6(4)°		F1	C44	F2	104.2(4)°
S1	C44	F3	113.6(4)°		F1	C44	F3	109.2(5)°
F2	C44	F3	108.1(5)°		S2	C45	F4	111.8(3)°

S2	C45	F5	111.6(3)°		F4	C45	F5	106.5(4)°
S2	C45	F6	111.6(3)°		F4	C45	F6	108.4(4)°
F5	C45	F6	106.6(4)°		C1	N1	C7	109.4(3)°
C1	N1	C8	129.2(3)°		C7	N1	C8	121.3(3)°
C1	N2	C2	109.6(3)°		C1	N2	C9	124.2(3)°
C2	N2	C9	124.7(3)°		C1	P1	C32	101.86(15)°
C1	P1	C38	100.76(15)°		C32	P1	C38	105.32(15)°
C18	P2	C19	109.41(16)°		C18	P2	C25	113.86(16)°
C19	P2	C25	108.89(17)°		C18	P2	C31	108.26(16)°
C19	P2	C31	108.43(17)°		C25	P2	C31	107.85(17)°
C44	S1	O1	105.0(3)°		C44	S1	O2	103.0(2)°
O1	S1	O2	111.8(2)°		C44	S1	O3	104.6(2)°
O1	S1	O3	116.0(2)°		O2	S1	O3	114.75(19)°
C45	S2	O4	103.0(2)°		C45	S2	O5	103.0(2)°
O4	S2	O5	115.97(17)°		C45	S2	O6	103.1(2)°
O4	S2	O6	114.48(18)°		O5	S2	O6	114.8(2)°

Composé 23

Formule empirique : C₃₃ H₂₆ N₂ P₂

Masse moléculaire : 512.53

Température : 180 K

Système cristallin : orthorhombic

Paramètre de maille :

a = 19.3749(12) Å α = 90°

b = 18.6217(11) Å β = 90°

c = 14.9435(9) Å γ = 90°

Volume : 5391.5(6) Å³

Z : 4

Densité (calculée) : 1.26

Réflexions collectées : 96315

Réflexions indépendantes : 13040 [R(int) = 0.0262]

R indices [I>3 sigma(I)] : R1 = 0.041, wR2 = 0.048

Δρ (min/max) : -0.32 et 0.43 e Å

Distances

C1	P1	1.8170(10)Å		C1	N2	1.3716(14)Å
C1	N1	1.3251(13)Å		C2	C3	1.3675(19)Å
C2	N1	1.3645(17)Å		C2	H21	0.969Å
C3	N2	1.3717(13)Å		C3	H31	0.958Å
C4	C5	1.4000(12)Å		C4	C9	1.3848(14)Å
C4	N2	1.4345(13)Å		C5	C6	1.3972(13)Å
C5	P2	1.8384(9)Å		C6	C7	1.3902(15)Å
C6	H61	0.982Å		C7	C8	1.3822(17)Å
C7	H71	0.946Å		C8	C9	1.3833(17)Å
C8	H81	0.947Å		C9	H91	0.974Å
C10	C11	1.3996(15)Å		C10	C15	1.3908(14)Å

C10	P2	1.8316(10)Å		C11	C12	1.3879(18)Å
C11	H111	0.993Å		C12	C13	1.391(2)Å
C12	H121	0.984Å		C13	C14	1.378(2)Å
C13	H131	0.984Å		C14	C15	1.3951(16)Å
C14	H141	0.972Å		C15	H151	0.973Å
C16	C17	1.3971(14)Å		C16	C21	1.3931(15)Å
C16	P2	1.8350(11)Å		C17	C18	1.3926(18)Å
C17	H171	0.981Å		C18	C19	1.381(2)Å
C18	H181	0.974Å		C19	C20	1.3830(19)Å
C19	H191	0.974Å		C20	C21	1.3921(16)Å
C20	H201	0.957Å		C21	H211	0.965Å
C22	C23	1.3857(16)Å		C22	C27	1.3923(17)Å
C22	P1	1.8303(12)Å		C23	C24	1.3913(19)Å
C23	H231	0.973Å		C24	C25	1.375(2)Å
C24	H241	0.968Å		C25	C26	1.377(2)Å
C25	H251	0.975Å		C26	C27	1.385(2)Å
C26	H261	0.986Å		C27	H271	0.992Å
C28	C29	1.3949(16)Å		C28	C33	1.3921(16)Å
C28	P1	1.8329(11)Å		C29	C30	1.400(2)Å
C29	H291	0.973Å		C30	C31	1.366(2)Å
C30	H301	0.971Å		C31	C32	1.384(2)Å
C31	H311	0.975Å		C32	C33	1.3945(16)Å
C32	H321	0.982Å		C33	H331	0.994Å

Angles

P1	C1	N2	121.17(7)°	P1	C1	N1	127.84(9)°
N2	C1	N1	110.92(9)°	C3	C2	N1	110.89(10)°
C3	C2	H21	127.453°	N1	C2	H21	121.652°
C2	C3	N2	105.51(10)°	C2	C3	H31	132.641°

N2	C3	H31	121.815°	C5	C4	C9	121.49(9)°
C5	C4	N2	119.26(8)°	C9	C4	N2	119.23(9)°
C4	C5	C6	117.46(9)°	C4	C5	P2	118.75(7)°
C6	C5	P2	123.76(7)°	C5	C6	C7	121.29(9)°
C5	C6	H61	117.992°	C7	C6	H61	120.715°
C6	C7	C8	119.82(10)°	C6	C7	H71	119.783°
C8	C7	H71	120.391°	C7	C8	C9	120.15(10)°
C7	C8	H81	120.442°	C9	C8	H81	119.409°
C4	C9	C8	119.78(10)°	C4	C9	H91	119.812°
C8	C9	H91	120.406°	C11	C10	C15	118.41(10)°
C11	C10	P2	116.53(8)°	C15	C10	P2	125.02(8)°
C10	C11	C12	120.89(11)°	C10	C11	H111	119.638°
C12	C11	H111	119.415°	C11	C12	C13	119.98(12)°
C11	C12	H121	119.625°	C13	C12	H121	120.383°
C12	C13	C14	119.65(11)°	C12	C13	H131	118.095°
C14	C13	H131	122.205°	C13	C14	C15	120.47(11)°
C13	C14	H141	120.881°	C15	C14	H141	118.642°
C10	C15	C14	120.59(11)°	C10	C15	H151	120.086°
C14	C15	H151	119.289°	C17	C16	C21	118.27(10)°
C17	C16	P2	117.48(8)°	C21	C16	P2	124.22(8)°
C16	C17	C18	120.72(12)°	C16	C17	H171	119.173°
C18	C17	H171	120.067°	C17	C18	C19	120.12(11)°
C17	C18	H181	118.108°	C19	C18	H181	121.769°
C18	C19	C20	119.93(12)°	C18	C19	H191	119.577°
C20	C19	H191	120.497°	C19	C20	C21	120.03(13)°
C19	C20	H201	119.862°	C21	C20	H201	120.104°
C16	C21	C20	120.90(11)°	C16	C21	H211	120.809°
C20	C21	H211	118.289°	C23	C22	C27	118.27(12)°

C23	C22	P1	121.42(9)°	C27	C22	P1	120.02(9)°
C22	C23	C24	120.79(12)°	C22	C23	H231	117.286°
C24	C23	H231	121.908°	C23	C24	C25	120.44(13)°
C23	C24	H241	120.525°	C25	C24	H241	119.033°
C24	C25	C26	119.13(14)°	C24	C25	H251	120.405°
C26	C25	H251	120.463°	C25	C26	C27	120.91(14)°
C25	C26	H261	118.565°	C27	C26	H261	120.514°
C22	C27	C26	120.41(14)°	C22	C27	H271	119.321°
C26	C27	H271	120.241°	C29	C28	C33	118.76(11)°
C29	C28	P1	117.41(9)°	C33	C28	P1	123.83(8)°
C28	C29	C30	120.55(13)°	C28	C29	H291	119.865°
C30	C29	H291	119.565°	C29	C30	C31	119.90(13)°
C29	C30	H301	120.239°	C31	C30	H301	119.829°
C30	C31	C32	120.43(12)°	C30	C31	H311	119.561°
C32	C31	H311	120.002°	C31	C32	C33	120.13(13)°
C31	C32	H321	121.901°	C33	C32	H321	117.963°
C28	C33	C32	120.21(11)°	C28	C33	H331	119.489°
C32	C33	H331	120.305°	C5	P2	C10	100.29(4)°
C5	P2	C16	101.85(4)°	C10	P2	C16	103.22(4)°
C1	P1	C22	99.24(5)°	C1	P1	C28	101.45(5)°
C22	P1	C28	102.46(5)°	C1	N2	C3	107.13(9)°
C1	N2	C4	127.52(8)°	C3	N2	C4	125.23(9)°
C1	N1	C2	105.53(10)°				

Composé 25

Formule empirique : $C_{35} H_{29} F_3 N_2 O_3 P_2 S_1$

Masse moléculaire : 676.63

Température : 180 K

Système cristallin : Monoclinic

Paramètre de maille :

$$\begin{array}{ll} a = 9.13239(12) \text{ \AA} & \alpha = 90^\circ \\ b = 26.0888(4) \text{ \AA} & \beta = 91.8869(13)^\circ \\ c = 13.66959(19) \text{ \AA} & \gamma = 90^\circ \end{array}$$

Volume : 3255.05(8) \AA^3

Z : 4

Densité (calculée) : 1.38

Réflexions collectées : 70887

Réflexions indépendantes : 8285 [R(int) = 0.0357]

R indices [I > 3 sigma(I)] : R1 = 0.030, wR2 = 0.032

$\Delta\rho$ (min/max) : -0.45 et 0.45 e \AA

Distances

C1	N1	1.3443(13) \AA		C1	N2	1.3514(13) \AA
C1	P1	1.8393(10) \AA		C2	C3	1.3545(16) \AA
C2	N1	1.3785(13) \AA		C2	H21	0.934 \AA
C3	N2	1.3777(13) \AA		C3	H31	0.922 \AA
C4	C5	1.3962(14) \AA		C4	C9	1.3912(14) \AA
C4	N2	1.4459(13) \AA		C5	C6	1.4009(14) \AA
C5	P2	1.8497(10) \AA		C6	C7	1.3916(15) \AA
C6	H61	0.943 \AA		C7	C8	1.3903(17) \AA
C7	H71	0.943 \AA		C8	C9	1.3864(16) \AA
C8	H81	0.933 \AA		C9	H91	0.950 \AA
C10	C11	1.3940(16) \AA		C10	C15	1.4064(15) \AA

C10	P2	1.8363(12)Å		C11	C12	1.3915(17)Å
C11	H111	0.932Å		C12	C13	1.3902(19)Å
C12	H121	0.959Å		C13	C14	1.389(2)Å
C13	H131	0.929Å		C14	C15	1.3903(19)Å
C14	H141	0.918Å		C15	H151	0.928Å
C16	C17	1.3983(17)Å		C16	C21	1.3962(15)Å
C16	P2	1.8399(11)Å		C17	C18	1.3904(17)Å
C17	H171	0.924Å		C18	C19	1.391(2)Å
C18	H181	0.938Å		C19	C20	1.383(2)Å
C19	H191	0.929Å		C20	C21	1.3990(16)Å
C20	H201	0.936Å		C21	H211	0.930Å
C22	C23	1.3865(15)Å		C22	C27	1.4006(15)Å
C22	P1	1.8224(11)Å		C23	C24	1.4000(16)Å
C23	H231	0.946Å		C24	C25	1.3837(19)Å
C24	H241	0.926Å		C25	C26	1.382(2)Å
C25	H251	0.938Å		C26	C27	1.3891(18)Å
C26	H261	0.957Å		C27	H271	0.948Å
C28	C29	1.3934(15)Å		C28	C33	1.3995(15)Å
C28	P1	1.8298(11)Å		C29	C30	1.3879(17)Å
C29	H291	0.949Å		C30	C31	1.3836(19)Å
C30	H301	0.941Å		C31	C32	1.390(2)Å
C31	H311	0.947Å		C32	C33	1.3876(17)Å
C32	H321	0.937Å		C33	H331	0.911Å
C34	N1	1.4657(13)Å		C34	H342	0.952Å
C34	H341	0.945Å		C34	H343	0.970Å
C35	F1	1.3362(14)Å		C35	F3	1.3340(15)Å
C35	F4	1.3319(14)Å		C35	S5	1.8265(11)Å
O1	S5	1.4422(9)Å		O2	S5	1.4423(9)Å

O3	S5	1.4332(9)Å	
----	----	------------	--

Angles

N1	C1	N2	106.48(8)°	N1	C1	P1	132.78(8)°
N2	C1	P1	120.72(7)°	C3	C2	N1	107.62(9)°
C3	C2	H21	128.324°	N1	C2	H21	124.052°
C2	C3	N2	106.35(9)°	C2	C3	H31	130.483°
N2	C3	H31	123.126°	C5	C4	C9	122.67(10)°
C5	C4	N2	119.91(9)°	C9	C4	N2	117.41(9)°
C4	C5	C6	116.89(9)°	C4	C5	P2	119.99(8)°
C6	C5	P2	123.09(8)°	C5	C6	C7	121.18(10)°
C5	C6	H61	118.899°	C7	C6	H61	119.919°
C6	C7	C8	120.38(10)°	C6	C7	H71	119.836°
C8	C7	H71	119.781°	C7	C8	C9	119.74(10)°
C7	C8	H81	119.856°	C9	C8	H81	120.393°
C4	C9	C8	119.12(10)°	C4	C9	H91	119.184°
C8	C9	H91	121.686°	C11	C10	C15	118.80(11)°
C11	C10	P2	125.44(8)°	C15	C10	P2	115.73(9)°
C10	C11	C12	120.56(10)°	C10	C11	H111	120.106°
C12	C11	H111	119.323°	C11	C12	C13	120.02(12)°
C11	C12	H121	119.840°	C13	C12	H121	120.140°
C12	C13	C14	120.17(12)°	C12	C13	H131	119.034°
C14	C13	H131	120.799°	C13	C14	C15	119.85(11)°
C13	C14	H141	120.043°	C15	C14	H141	120.111°
C10	C15	C14	120.51(12)°	C10	C15	H151	119.433°
C14	C15	H151	120.046°	C17	C16	C21	118.79(10)°
C17	C16	P2	117.11(8)°	C21	C16	P2	124.07(9)°
C16	C17	C18	120.62(11)°	C16	C17	H171	119.259°
C18	C17	H171	120.123°	C17	C18	C19	120.12(12)°

C17	C18	H181	119.618°	C19	C18	H181	120.262°
C18	C19	C20	119.88(11)°	C18	C19	H191	120.659°
C20	C19	H191	119.439°	C19	C20	C21	120.20(11)°
C19	C20	H201	119.484°	C21	C20	H201	120.319°
C16	C21	C20	120.38(11)°	C16	C21	H211	119.251°
C20	C21	H211	120.369°	C23	C22	C27	119.42(10)°
C23	C22	P1	125.26(8)°	C27	C22	P1	115.31(9)°
C22	C23	C24	119.83(11)°	C22	C23	H231	120.595°
C24	C23	H231	119.570°	C23	C24	C25	120.35(12)°
C23	C24	H241	118.835°	C25	C24	H241	120.803°
C24	C25	C26	119.96(11)°	C24	C25	H251	120.422°
C26	C25	H251	119.621°	C25	C26	C27	120.18(11)°
C25	C26	H261	119.537°	C27	C26	H261	120.269°
C22	C27	C26	120.23(12)°	C22	C27	H271	119.436°
C26	C27	H271	120.334°	C29	C28	C33	119.19(10)°
C29	C28	P1	116.65(8)°	C33	C28	P1	124.09(9)°
C28	C29	C30	120.64(10)°	C28	C29	H291	119.020°
C30	C29	H291	120.321°	C29	C30	C31	120.00(12)°
C29	C30	H301	119.567°	C31	C30	H301	120.409°
C30	C31	C32	119.79(12)°	C30	C31	H311	120.341°
C32	C31	H311	119.858°	C31	C32	C33	120.57(11)°
C31	C32	H321	120.529°	C33	C32	H321	118.902°
C28	C33	C32	119.79(11)°	C28	C33	H331	120.453°
C32	C33	H331	119.735°	N1	C34	H342	105.833°
N1	C34	H341	108.153°	H342	C34	H341	110.707°
N1	C34	H343	108.081°	H342	C34	H343	113.044°
H341	C34	H343	110.755°	F1	C35	F3	107.55(10)°
F1	C35	F4	107.32(9)°	F3	C35	F4	107.69(10)°

F1	C35	S5	110.95(8)°	F3	C35	S5	110.77(8)°
F4	C35	S5	112.35(8)°	C35	S5	O1	102.10(5)°
C35	S5	O2	103.14(5)°	O1	S5	O2	114.84(6)°
C35	S5	O3	103.98(6)°	O1	S5	O3	115.58(7)°
O2	S5	O3	114.71(6)°	C1	N1	C2	109.46(9)°
C1	N1	C34	127.34(9)°	C2	N1	C34	123.18(9)°
C1	N2	C3	110.07(8)°	C1	N2	C4	125.05(8)°
C3	N2	C4	124.88(8)°	C5	P2	C10	102.23(5)°
C5	P2	C16	100.00(5)°	C10	P2	C16	101.23(5)°
C1	P1	C22	101.35(5)°	C1	P1	C28	101.48(4)°
C22	P1	C28	103.55(5)°				

Résumé

Le premier chapitre, propose une étude bibliographique sur les principaux ligands « pauvres » et « riches » en électrons utilisés en catalyse.

Le second chapitre, traite de la synthèse et la chimie de coordination de nouveaux ligands carbonés riches, mixtes et chélatants, de type NHC-ylure de phosphonium. Les ylures de phosphoniums sont démontrés être des ligands carbonés plus fortement donneurs que les NHCs. Par introduction du squelette naphtylbenzimidazole, des complexes de palladium(II) à ligands NHCs-ylures de phosphonium atropochiraux ont été obtenus sous forme énantiomériquement pure.

Dans **le troisième chapitre**, des ligands phosphorés pauvres de type phosphine-amidiniophosphine, sont décrits. Leurs versions atropochirales ont été dédoublées et des propriétés catalytiques de leurs complexes de palladium ont été étudiées.

Les caractères opposés et complémentaires des ligands ylures de phosphoniums et amidiniophosphines sont illustrés en considérant que les seconds ($C^+-P:$) sont les versions « inverses » des premiers (P^+-C^-).

Mots clefs: ylure de phosphonium, amidiniophosphines, atropochiralité, NHCs, Catalyse, chimie de coordination.